

**UNTERSUCHUNG DES
TETRAKIS(1,8-NAPHTHYRIDIN)EISEN(II)PERCHLORAT
IN ÄUSSEREN MAGNETFELDERN MIT HILFE
DES MÖSSBAUEREFFEKTES**

von

Reinhart Zimmermann

aus

Dresden



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548410_0059

**UNTERSUCHUNG DES
TETRAKIS(1,8-NAPHTHYRIDIN)EISEN(II)PERCHLORAT
IN ÄUSSEREN MAGNETFELDERN MIT HILFE
DES MÖSSBAUEREFFEKTES**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Reinhart Zimmermann

aus

Dresden

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 7. Februar 1973
Dekan: Prof. Dr. W. Heumann
Erstberichterstatter: Prof. Dr. H. Wegener
Zweitberichterstatter: Dr. H. Kuiper

Zusammenfassung

Die Mössbauerspektren des Tetrakis(1,8-naphthyridin)eisen(II) perchlorat wurden bei 4,2 K in äußeren Magnetfeldern bis 55 kG gemessen. Ohne äußeres Feld ist die Quadrupolaufspaltung 4,54 mm/s.

Die Symmetrie um das Fe^{2+} Ion ist näherungsweise $D_{2d}^{1)}$. Verzerrungen machen die Umgebung des Fe^{2+} Ions symmetrielos. Da in diesem Fall die Ligandenfeldtheorie sehr viele unbekannte Parameter hat, wurden die Spektren in der Spinhamiltoniannäherung diskutiert. Die Spektren können bei C_1 mit einer Mannigfaltigkeit von Spinhamiltonianparametersätzen gefittet werden. Die einzelnen Parameter unterliegen jedoch gewissen Grenzen. Aus den Spinhamiltonianparametersätzen kann die viel größere Zahl der möglichen Kristallfeldparametersätze berechnet werden.

Die betrachtete Substanz ist ein paramagnetischer high-spin-Eisen(II) Komplex. Von der Spin-Gitter-Relaxation nimmt man bei solchen Substanzen bei 4,2 K üblicherweise an, daß sie so schnell ist, daß die Mössbauerkerne nur den thermischen Mittelwert der Hyperfeinfelder wahrnehmen. In den Mössbauerspektren der untersuchten Substanz lassen sich jedoch eindeutig langsame Fluktuationen nachweisen. In Kapitel V wird die Spin-Gitter-Wechselwirkung in der Spinhamiltoniannäherung diskutiert. Die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den thermisch besetzten Zuständen hängen stark vom Betrag und der Richtung des Magnetfeldes im Hauptachsensystem des X Tensors ab. Sie können die Fluktuationen in den gemessenen Spektren erklären. Es gibt Bereiche für die Richtungen des Magnetfeldes, in denen Fluktuationen schnell sind und andere, in denen sie langsam sind. Die Größe der einzelnen Bereiche hängt vom speziellen Ligandenfeld ab.

Die extreme Größe der Quadrupolaufspaltung wirkt sich sehr günstig auf eine Bestimmung des Kernquadrupolmoments Q aus. Die Diskussion ergibt eine untere Schranke für Q

$$Q \gg 0,24 \text{ b}$$

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	2
II. Experimentelles und erste Auswertung der Mössbauerspektren	4
III. Ligandenfeldaufspaltung des Fe^{2+} im Tetrakis (1,8-naphthyridin)eisen(II)perchlorat	8
III.1 Kristall- und Molekülstruktur des Tetrakis(1,8-naphthyridin)eisen(II)perchlorat	9
III.2 Das Punktladungsmodell	11
III.3 Verzerrung der D_{2d} Symmetrie	15
IV. Die Spin-Bahn-Kopplung und die Wechselwirkung mit einem äußeren Magnetfeld	20
V. Die Spin-Gitter-Relaxation	29
VI. Das Mössbauerspektrum	44
VI.1 Zur Berechnung der Mössbauerspektren	44
VI.2 Auswertung der Mössbauerspektren für hohe Felder (40, 55 kG)	49
VI.3 Auswertung des 10 kG Spektrums	60
VII. Schlußbemerkungen	65

I. Einleitung

Das Tetrakis(1,8-naphthyridin)eisen(II)perchlorat ist einer der wenigen Übergangsmetallkomplexe, in denen das Übergangsmetall achtfach koordiniert ist und eine mehr als halb gefüllte 3d Schale hat. Es ist außerdem nach ¹⁾ das einzige gesicherte Beispiel für dodekaedrische Konfiguration der Liganden. Die Mössbauerspektren hängen i.a. sehr stark von der Symmetrie der Liganden ab. Die Spektren der Substanz zeigen so auch gegenüber den üblichen sechsfach koordinierten Fe(II) high-spin-Komplexen einige Besonderheiten, z.B. eine extrem große Quadrupolaufspaltung und das Auftreten langsamer Fluktuationen bei niedrigen äußeren Magnetfeldern.

E. König, G. Ritter et.al. haben schon in ²⁾ auf die außergewöhnlich große Quadrupolaufspaltung des Tetrakis(1,8-naphthyridin)eisen(II)perchlorat hingewiesen. Damals war es die größte bei Fe(II) Komplexen bekannte Quadrupolaufspaltung. Seitdem wurde nur noch eine Substanz mit größerer Quadrupolaufspaltung gemessen³⁾. Sie übertrifft die des Tetrakis(1,8-naphthyridin)eisen(II)perchlorat bei Zimmertemperatur, nicht aber bei He-Temperatur. Die Quadrupolaufspaltungen der übrigen bisher gemessenen Eisen(II) Substanzen liegen niedriger als 4,2 mm/s, der Hauptteil sogar nur bei 3 bis 3,6 mm/s.

Die Messung von Mössbauerspektren des Tetrakis(1,8-naphthyridin)eisen(II)perchlorat in verschiedenen äußeren Magnetfeldern und genauere Diskussion dieser erscheint wegen der beschriebenen Sonderstellung sehr interessant. Sie kann Aussagen über den elektronischen Zustand des Fe²⁺ Ions machen, der zu der großen Quadrupolaufspaltung führt.

Zur Analyse der Mössbauerspektren wird zunächst die Molekülstruktur der Substanz diskutiert. Da die effektive Symmetrie um das Fe²⁺ Ion schon bei Zimmertemperatur C₄ ist und es sehr unwahrscheinlich ist, daß die Symmetrie bei He-Temperatur höher ist, haben gruppentheoretische Argumente ihre

Schlagkraft verloren. Die Berechnung der Mössbauerspektren wird deshalb in der Spinhamiltoniannäherung vorgenommen. Das Energieniveauschema kann dann rückwärts aus den gefitteten Spinhamiltonianparametern berechnet werden. Die Spingitter-Relaxation wird in Kapitel V diskutiert. Die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den thermisch besetzten Hüllenzuständen hängen vom äußeren Magnetfeld (Betrag und Winkel) ab und können die Fluktuationen in den gemessenen Spektren erklären.

II. Experimentelles und erste Auswertung der Mössbauer-spektren

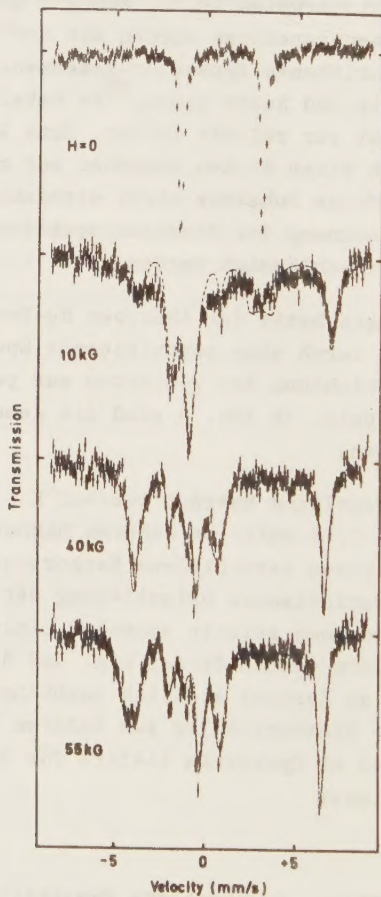
D.G. Hendricker und R.L. Bodner haben die Synthese des Tetrakis(1,8-naphthyridin)eisen(II)perchlorat Komplexes in ⁴⁾ beschrieben. Die für die Messungen dieser Arbeit verwendete Probe hat freundlicherweise Dr. E. König^{*)} zur Verfügung gestellt. Die Mössbauerspektren wurden mit der vom Verfasser schon in ⁵⁾ beschriebenen Apparatur gemessen. Der Absorber war polykristallin und hatte einen ⁵⁷Fe Gehalt von 0,05 mg/cm². Der Effekt war relativ gering. Eine Vergrößerung des Effekts durch einen dicken Absorber war nicht möglich, da eine größere Menge Substanz nicht erreichbar war. Dafür kann bei der Berechnung der Mössbauerspektren die endliche Absorberdicke vernachlässigt werden.

Bei allen Messungen hatte der Absorber He-Temperatur. Das Magnetfeld wurde durch eine supraleitende Spule erzeugt. Die Beobachtungsrichtung der γ -Quanten war parallel zum Magnetfeld der Spule. In Abb. 1 sind die gemessenen Spektren wiedergegeben.

Die Quadrupolaufspaltung beträgt bei 4,2 K 4,54 mm/s. Die Linienbreite ist 0,28 mm/s. Im äußeren Magnetfeld tragen zum Mössbauerspektrum verschiedene Kernortverhältnisse entsprechend der statistischen Orientierung der Mikrokristalle bei. Die trotzdem noch relativ schmalen Linien der Spektren bei höheren Feldern deuten darauf hin, daß die effektiven Hyperfeinfelder am Kernort ziemlich unabhängig von der Orientierung der Mikrokristalle zum äußeren Feld sind. Die Auswertung des 40 kG Spektrums liefert für die mittleren Kernortverhältnisse:

*) Doz. Dr. E. König, Institut für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg

Abb. 1 Mössbauerspektren des Tetrakis(1,8-naphthyridin)eisen(II)perchlorat Pulverabsorbers bei 4,2 K in äußeren Magnetfeldern bis 55 kG parallel zur Beobachtungsrichtung. Die gestrichelten Linien sind in der Spinhamiltoniannäherung gefittete Spektren.



Der EFG ist positiv, der Asymmetrieparameter $\eta \approx 0$. Das effektive Magnetfeld am Kernort hat einen Betrag von ≈ 200 kG bei einem mittleren Winkel von 24° zur maximalen Hauptachse V_{zz} des EFG.

Ein solches Verhalten wird grob durch einen Dublettgrundzustand^{*)} der Elektronenhülle des Fe^{2+} Ions im Kristallfeld beschrieben, der durch die z-Komponente H_z des äußeren Magnetfeldes aufgespalten wird und einen zur z-Achse parallelen thermischen Mittelwert des inneren Feldes proportional der Brillouinfunktion

$$B_{\frac{1}{2}}(x) = \tanh(x), \quad x = \mu H_z / kT$$

erzeugt. Dabei ist μ das magnetische Moment, T die Temperatur und k der Boltzmannfaktor. Das genauere Ligandenfeldmodell wird in den folgenden Kapiteln diskutiert. Hier soll nur die Eigenschaft der Brillouinfunktion erwähnt werden, daß - selbst bei Ausnahme des maximal möglichen magnetischen Moments $\mu = 6\mu_B$ für einen 5D Zustand des freien Ions - 95 % des Sättigungswertes erst bei 22 kG erreicht werden und daß dazu noch höhere Felder notwendig sind, wenn das Dublett durch das Kristallfeld aufgespalten ist.

Die nähere Betrachtung der Spektren von Abb. 1 zeigt indessen, daß Sättigungswerte der Linienaufspaltung schon beim 10 kG Spektrum auftreten und daß die maximalen z-Komponenten des effektiven Feldes, die in unserem Fall dem Linienabstand der jeweils rechten Linie zur rechten Linie bei $H = 0$ proportional sind⁶⁾, zu größeren äußeren Feldern hin sogar abnehmen. Dieser Effekt läßt sich nicht bei temperaturgemittelten Hyperfeinfeldern verstehen, auch nicht in dem noch später diskutierten Ligandenfeldmodell. Der

*) Mit Dublett ist hier ein Dublett nach Spinbahnkopplung gemeint.

Grenzfall langsamer Relaxation kann dagegen zu dem obigen Verhalten der effektiven Felder führen, wie folgende Argumentation zeigt:

Bei langsamer Relaxation sind im Mössbauerspektrum die Hyperfeinfelder der einzelnen Zustände mit dem Gewicht ihrer thermischen Besetzung sichtbar. Sind die Zustände des Dubletts um kT aufgespalten, dann trägt zum Spektrum hauptsächlich nur der Grundzustand bei. Da der Bahndrehimpuls durch das Kristallfeld stark unterdrückt ist, bildet das innere Feld wegen des Überwiegens des Fermi-kontaktterms in der hyperfeinen Wechselwirkung stumpfe Winkel zum äußeren Feld. Da weiterhin der Betrag des inneren Feldes unabhängig vom äußeren Feld ist, wenigstens dann, wenn die Magnetfeldaufspaltung des Dubletts wesentlich größer ist als die Kristallfeldaufspaltung, nimmt das effektive Feld am Kernort, wie verlangt, mit zunehmendem äußeren Feld ab.

Man kann demnach annehmen, daß es bei der betrachteten Substanz vom Betrag des äußeren Feldes und dessen Orientierung bezüglich dem Mikrokristall abhängige Bereiche gibt, in denen die Relaxation langsam ist. Es darf aus obiger Argumentation nicht geschlossen werden, daß die Relaxation überall langsam ist.

Die Spektren werden im folgenden unter Anwendung der Ligan-denfeldtheorie für das Fe^{2+} Ion viel genauer diskutiert und erklärt; die Bereiche langsamer Relaxation werden angegeben. Hier sollte nur eine Abschätzung der mittleren Kern-ortverhältnisse am Mössbaueratom wie auch eine erste Unter-mauerung für das Auftreten langsamer Fluktuationen erfolgen.

III. Ligandenfeldaufspaltung des Fe^{2+} im Tetrakis (1,8-naphthyridin)eisen(II)perchlorat

Das einfachste Modell für einen Übergangsmetallkomplex ist das rein ionische. Hier unterscheidet sich das Metallion von einem freien Ion nur dadurch, daß es dem elektrostatischen Feld der benachbarten Ionen ausgesetzt ist. Dieses Feld, das Kristallfeld, spiegelt die Symmetrie der nächsten Umgebung des Metallions wider und hebt die sphärische Symmetrie des freien Ions auf. In einer genaueren Theorie muß die Kovalenz berücksichtigt werden, d.h. die Tatsache, daß es Elektronen gibt, die nicht zu einem bestimmten Ion gehören. Ein solcher Ansatz wird in der Molecular Orbital Theorie gemacht. Da sich aber das Transformationsverhalten der Bahnzustände unter den Symmetrietransformationen der Symmetriegruppe des Komplexes dabei nicht ändert, kann man die Ligandenfeldtheorie beibehalten, wenn man für die Operatoren wie z.B. den Bahndrehimpuls Kovalenzparameter einführt. Dieses Modell soll im folgenden zur Beschreibung des Übergangsmetallkomplexes verwendet werden.

Der Grundzustand des freien Fe^{2+} Ions, das sechs Elektronen in der nicht abgeschlossenen 3d Schale enthält, ist das ^5D . Da das ^5D das einzige Spinquintett des Energieniveauschemas des freien Fe^{2+} Ions ist und das Ligandenfeld nur Terme gleicher Spinmultiplizität mischt, kann man sich zur Berechnung der Aufspaltung der Niveaus des Grundzustands auf das ^5D beschränken. Der Fall, daß der Grundzustand wegen der Stärke des Ligandenfeldes nicht mehr der high-spin Zustand (Spin Quintett), sondern der low-spin Zustand (Spin Singulett) ist, kann wegen der großen Quadrupolaufspaltung ausgeschlossen werden.

III.1 Kristall- und Molekülstruktur des Tetrakis (1,8-naphthyridin)eisen(II)perchlorat

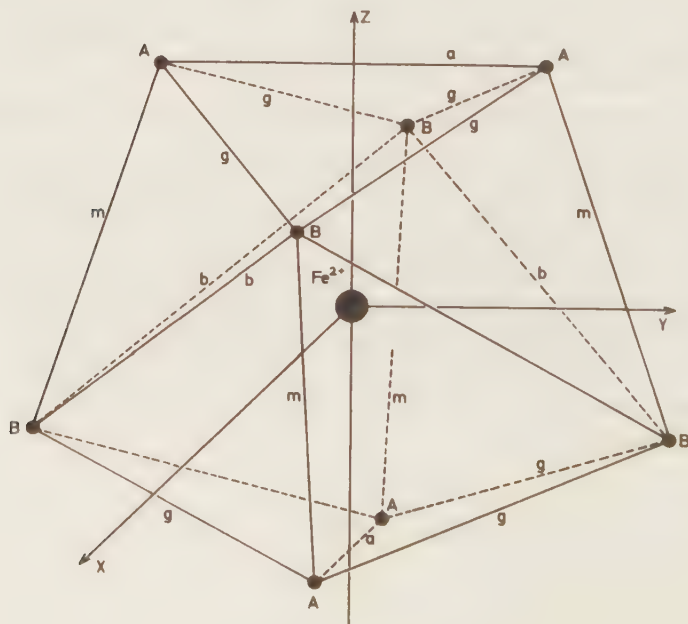
P. Singh, A. Clearfield und I. Bernal ^{1,7)} bestimmten die Struktur des Tetrakis(1,8-naphthyridin)eisen(II)perchlorat mit dreidimensionaler Röntgenbeugungsanalyse. Die Einheitszelle der roten, prismatischen Einkristalle ist triklin mit

$$\begin{array}{lll} a = 9,163 \text{ \AA} & b = 9,315 \text{ \AA} & c = 20,116 \text{ \AA} \\ \alpha = 99,68^\circ & \beta = 77,37^\circ & \gamma = 91,70^\circ \end{array}$$

Die Raumgruppe ist $P\bar{1}$. In einer Elementarzelle befinden sich zwei äquivalente Moleküle.

Das Eisen ist achtfach koordiniert. Das Koordinationspolyeder ist ein etwas verzerrter Dodekaeder (Abb. 2).

Abb. 2 Dodekaedrischer Koordinationspolyeder



Jeder Naphthyridinring liegt über einer mit m bezeichneten Seite nahezu in der Ebene, die von m und dem Fe Atom aufgespannt wird. Die Stickstoffatome der Naphthyridinringe besetzen die Eckpunkte des Polyeders, so daß jeder Ring einen Stickstoff auf einem A Platz und den anderen Stickstoff auf einem B Platz hat. Die Fe-N Bindungen mit Stickstoffen auf A Plätzen sind länger als die mit solchen auf B Plätzen.

Mittlere Bindungslänge Fe-N für Stickstoffe

$$\begin{array}{rcl} & \text{A} & 2,484 \text{ \AA} \\ \text{auf} & \text{B Platz} & 2,217 \text{ \AA} \end{array} \quad (1)$$

Die mittleren Winkel der A und B Plätze relativ zur z-Achse sind

$$\begin{array}{rcl} \theta_A & = & 41,1^\circ \\ \theta_B & = & 82,3^\circ \end{array} \quad (2)$$

Der Dodecaeder von Abb. 2 hat die Symmetrie der Gruppe D_{2d} . Diese enthält folgende Symmetrieoperationen:

$$E; S_4^Z; C_2^Z; C_2^{X=Y}, C_2^{X=-Y}; \sigma^{XZ}, \sigma^{YZ}; \quad (3)$$

wobei $C_2^{X=Y}$ und $C_2^{X=-Y}$ wie auch σ^{XZ} und σ^{YZ} zur gleichen Klasse gehören. Die Lagen der Koordinatenachsen x,y,z entsprechen denen der Abb. 2. Die Verzerrungen der Symmetrie, die zum Wegfall von Symmetrieoperationen führen, sollen zunächst nicht betrachtet werden.

III.2 Das Punktladungsmodell

Die Energieaufspaltung des $5d$ Grundzustandes kann nach Kenntnis der Molekülstruktur grob mit dem Punktladungsmodell abgeschätzt werden. In diesem Modell wird die Wirkung der Liganden durch das elektrostatische Feld von Punktladungen ersetzt. Die Punktladungen tragen bei ionischen Verbindungen die Ladung der Nachbarionen und werden in deren Mittelpunkte gesetzt. Bei kovalenten Komplexen legt man die Punktladungen meistens in den Mittelpunkt der Bindungsatome zum Zentralion und verwendet die Ladung als vom Experiment her zu bestimmende Größe. Im Fall des Tetrakis (1,8-naphthyridin)eisen(II)perchlorat haben die Punktladungen dann die Koordinaten der Stickstoffplätze.

Sind (r, ϑ, φ) die Polarkoordinaten eines $3d$ Elektrons am Eisenion und $(a_k, \vartheta_k, \varphi_k)$ die Polarkoordinaten der k -ten Punktladung mit Ladung Q_k , dann wird die potentielle Energie des Elektrons im Feld der Ladungen gegeben durch ^{8) +)}.

$$V(r, \vartheta, \varphi) = \sum_{1, m} A_{1m} r^{-1} C_{1m}(\vartheta, \varphi) \quad (4)$$

wobei $C_{1m}(\vartheta, \varphi) = \sqrt{4\pi/(2l+1)} Y_{1m}(\vartheta, \varphi)$

$Y_{1m}(\vartheta, \varphi)$ Kugelfunktionen und

$$A_{1m} = (-1)^{|m|} \sum_k e Q_k a_k^{-1-1} C_{1m}(\vartheta_k, \varphi_k)$$

Der Hamiltonian H_p der Gesamtenergie der sechs $3d$ Elektronen im Kristallfeld ist die Summe aus den Einelektronenenergien

+) Für diese Formel wurde vorausgesetzt, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der $3d$ Elektronen am Ort der Punktladungen vernachlässigbar klein ist.

$$H_p = \begin{array}{c} \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \end{array} V(r, J, \varphi) \quad (5)$$

alle 3d Elektron

Für den Grundzustand 5D des Fe^{2+} Ions muß man bei der Berechnung der Matrixelemente von H_p die Kopplung der Ein-elektronenzustände beachten. Da aber nach den Hund'schen Regeln für jeden 5D Zustand jeweils fünf Elektronen zum Bahndrehimpuls $L = 0$ koppeln und dieser Anteil der Wellenfunktion höchstens eine für alle 5D Zustände gleiche und deshalb nicht interessierende Energieverschiebung liefert, kann man die Summation in (5) weglassen und für den Bahnanteil eines jeden 5D Zustandes genauso wie mit einem d Elektron rechnen.

Nach dem Wigner Eckart Theorem verschwinden alle Matrixelemente von V in der Entwicklung (4) mit $l > 4$. Weiterhin sind bei D_{2d} Symmetrie wegen der Invarianz von V gegenüber der Symmetrietransformation S_4 alle A_{lm} bis auf die mit $l = 0, 2, 4, \dots$ und $m = 0, \pm 4, \dots$ gleich Null. Damit sind nur noch die Größen A_{20} , A_{40} , A_{44} , A_{4-4} zu berechnen (A_{00} interessiert nicht, da es eine für alle Niveaus gleiche Energieverschiebung bewirkt). Mit den in (1) und (2) angegebenen Werten für die Stickstoffplätze erhält man unter Gleichsetzung aller Punktladungen Q_k

$$\begin{aligned} A_{20} &= -0,0819 \text{ eQ}, & A_{40} &= 0,0086 \text{ eQ}, \\ A_{44} &= A_{4-4} = 0,0418 \text{ eQ} \end{aligned} \quad (6)$$

Die Matrixelemente von C_{20} , C_{40} , C_{44} , C_{4-4} kann man aus den Tabellen ⁹⁾ für äquivalente Operatoren und deren reduzierte Matrixelemente gewinnen. Für die Energien $E_{|t\rangle}$ der Eigenzustände $|t\rangle = |xy\rangle$, $|z^2\rangle$, $|xz\rangle$, $|yz\rangle$,

$|x^2-y^2\rangle$ bei D_{2d} Symmetrie ergibt sich dann mit den Werten für die A_{1m} aus (6):

$$E_{|xy\rangle} = (0,0234 \langle r^2 \rangle / \langle r^4 \rangle - 0,0163) \langle r^4 \rangle \text{ eQ}$$

$$E_{|z^2\rangle} = (-0,0234 \langle r^2 \rangle / \langle r^4 \rangle + 0,0025) \langle r^4 \rangle \text{ eQ}$$

$$E_{|xz\rangle} = (-0,0117 \langle r^2 \rangle / \langle r^4 \rangle - 0,0016) \langle r^4 \rangle \text{ eQ} \quad (7)$$

$$E_{|yz\rangle} = E_{|xz\rangle}$$

$$E_{|x^2-y^2\rangle} = (0,0234 \langle r^2 \rangle / \langle r^4 \rangle + 0,0170) \langle r^4 \rangle \text{ eQ}$$

A.J. Freeman und R.E. Watson¹⁰⁾ berechneten $\langle r^2 \rangle / \langle r^4 \rangle$ für das freie Ion durch unrestricted Hartree Fock Rechnung zu $0,87 \text{ \AA}^{-2}$. Bei kovalenten Komplexen kann man annehmen, daß sich dieser Wert verkleinert, da die d Elektronen des Fe(II) dann nicht mehr in d Orbitalen, sondern in sich über den ganzen Komplex hin erstreckenden Molekülorbitalen sitzen.

Die Größe $\langle r^4 \rangle \text{ eQ}$ soll so gewählt werden, daß das Energieniveauschema mit den optischen Spektren verträglich ist, die zwischen 5000 cm^{-1} und 15000 cm^{-1} nur bei 10400 cm^{-1} eine Absorptionsbande der Breite $\pm 1500 \text{ cm}^{-1}$ zeigen^{*)}. Die Größe $\langle r^4 \rangle \text{ eQ}$ wird deshalb durch die Forderung festgelegt, daß der energetisch höchste Zustand des 5D bei 10400 cm^{-1} liegen soll. Bereiche von $\langle r^2 \rangle / \langle r^4 \rangle$, für die ein Bahnzustand zwischen 5000 cm^{-1} und 9000 cm^{-1} liegt, müssen ausgeschlossen werden. Abb. 3 zeigt das Energieniveauschema in Abhängigkeit von $\langle r^2 \rangle / \langle r^4 \rangle$.

+) Private Mitteilung von Doz. Dr. E. König.

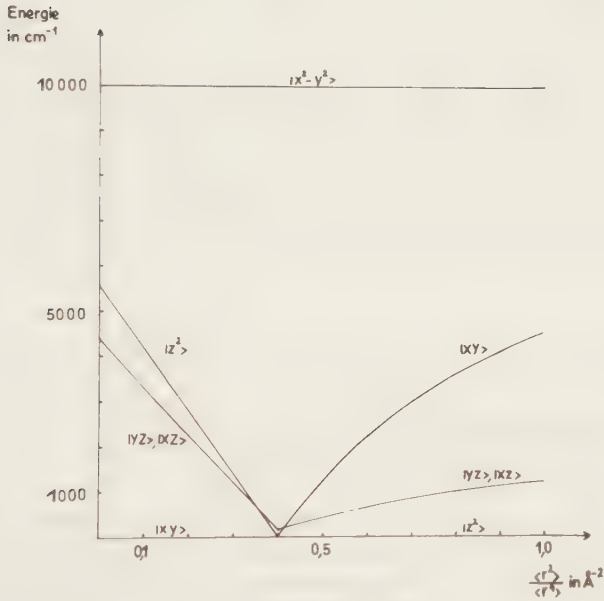


Abb. 3 Energieniveauschema des Tetrakis(1,8 naphthyridin) eisen(II)perchlorat im Punktladungsmodell unter Vernachlässigung der Verzerrung der D_{2d} Symmetrie.

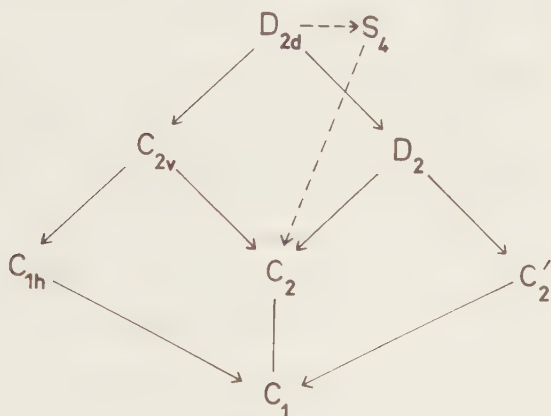
Nach Abb. 3 kann der Zustand $|xy\rangle$ wie auch der Zustand $|z^2\rangle$ Grundzustand sein. Aus den experimentell gefundenen positiven Vorzeichen der Quadrupolaufspaltung (siehe Seite kann man eindeutig folgern, daß der Zustand $|xy\rangle$ Grundzustand ist. Der Punktladungsparameter $\langle r^2 \rangle / \langle r^4 \rangle$ muß also kleiner als $0,4 \text{ \AA}^{-2}$ sein.

Das Punktladungsmodell und sein Energieniveauschema (Abb.3) muß mit gewisser Skepsis betrachtet werden und kann nur näherungsweise richtig sein. Einmal wurden trotz nicht äquivalenter Bindungsplätze A und B die Punktladungen auf allen Plätzen gleichgesetzt, zum anderen waren die Koordinaten der Stickstoffatome nur für Zimmertemperatur verfügbar und dürfen nur dann näherungsweise verwendet werden, wenn keine starken Änderungen in der Molekülsymmetrie zwischen Zimmer- und He-Temperatur vorkommen. Außerdem sind bei kovalenten Komplexen Punktladungen und deren Lagen überhaupt problematisch.

III.3 Verzerrung der D_{2d} Symmetrie

Die Röntgenbeugungsanalyse ¹⁾ hat gezeigt, daß der Koordinationsdodekaeder des Tetrakis(1,8-naphthyridin)eisen(II)perchlorat verzerrt ist. Gruppentheoretisch werden Verzerrungen durch das Entfallen von Symmetrioperationen beschrieben und damit durch Symmetrierniedrigung auf eine Untergruppe von D_{2d} . Die Zahl der Kristallfeldparameter bleibt bei Symmetrierniedrigung in Ausnahmefällen gleich, nimmt aber sonst immer zu. Die Einführung der neuen Kristallfeldparameter für die herrschende Symmetrie, die bei der betrachteten Substanz genau genommen C_1 ist, kann durch schrittweise Symmetrierniedrigung erfolgen. Abb. 4 zeigt die möglichen Wege der Symmetrierniedrigung von D_{2d} auf C_1 .

Abb. 4 Symmetrierniedrigung von D_{2d} auf C_1



Die Zahl der Kristallfeldparameter nimmt von Zeile zu Zeile zu. Die Untergruppen C_2 und C_2' müssen unterschieden werden, da es in D_{2d} zwei Klassen mit Drehungen um 180° gibt (siehe (3)). C_2 ist die zu C_2^z gehörende Untergruppe. Die Verbindungen zu S_4 wurden gestrichelt eingezeichnet, da sich S_4 und D_{2d} nicht durch Messung der Energieniveaus und Eigenzustände des 5D im Kristallfeld und damit auch nicht durch magnetische Messungen und Mössbauerspektren unterscheiden lassen, weil mit der Symmetrioperation S_4 schon alle Auswahlregeln für die Entwicklungsglieder des Potentials (4) von D_{2d} gewonnen werden können. Alle anderen Symmetrien sind unter der Annahme nicht zu großer Verzerrungen unterscheidbar.

Der Weg der Symmetrierniedrigung auf C_1 ist nach Abb. 4 nicht eindeutig. Die genauere Betrachtung der Koordinaten der Stickstoffplätze ¹⁾ zeigt jedoch, daß C_{1h} Symmetrie ziemlich gut erfüllt ist⁺). Es sollen deshalb die Kristallfeldparameter für C_{1h} angegeben werden.

Bei C_{1h} Symmetrie spaltet das Dublett E von D_{2d} auf. Die Energien der Bahneigenzustände werden durch vier Energieaufspaltungsparameter gegeben. Das Transformationsverhalten der Bahnzustände von (7) unter den Symmetrietransformationen von C_{1h} ist (xz Ebene sei Symmetrieebene):

$|x^2-y^2\rangle$, $|xz\rangle$, $|z^2\rangle$ transformieren sich nach A

$|yz\rangle$, $|xy\rangle$ transformieren sich nach B.

Da nach der gleichen irreduziblen Darstellung transformierende Zustände über reelle Nichtdiagonalelemente des Kristallfeldhamiltonian mischen können, sind die Eigenzustände im allgemeinen Fall durch vier unabhängige Mischparameter bestimmt (drei für die A Zustände, einer für die B Zustände). Die nach B transformierenden Eigenzustände werden z.B. angegeben durch (Υ Mischparameter)

$$|yz\Upsilon\rangle = \cos\Upsilon |yz\rangle + \sin\Upsilon |xy\rangle$$

$$|xy\Upsilon\rangle = -\sin\Upsilon |yz\rangle + \cos\Upsilon |xy\rangle$$

Zu einem um den Winkel Υ um die y-Achse gedrehten Koordinatensystem O'_{xyz} lauten diese Zustände, wie sich leicht zeigen läßt:

$$|yz\Upsilon\rangle = |y'z'\rangle$$

$$|xy\Upsilon\rangle = |x'y'\rangle$$

+) Die Spiegelebene geht in der Bezeichnung von ¹⁾ nahezu durch die Stickstoffatome N(2), N(8), N(1), N(7).

Die A Zustände gehen bei der Koordinatentransformation in eine Linearkombination von sich über, was nur eine Umdefinition der Mischparameter zur Folge hat. Kennt man das Koordinatensystem O'_{xyz} , dann hängen die Eigenzustände des Kristallfeldhamiltonians also nur von drei Mischparametern ab. Da nun bei polykristallinen Proben die relative Orientierung des Koordinatensystems O'_{xyz} bezüglich O_{xyz} wegen der Summation über die statistischen Lagen der Mikrokristalle nicht in die Meßgrößen eingeht, ist das allgemeine Kristallfeldproblem bei C_{4h} Symmetrie auch nur durch drei statt vier Mischparameter bestimmt. Der Mischparameter γ kann ohne Beschränkung der Allgemeinheit Null gesetzt werden. Die Kristallfeldeigenzustände bei C_{4h} lauten dann

$$\begin{aligned} |4\rangle &= \sum_t R_{1t}^M |t\rangle \\ |3\rangle &= |yz\rangle \\ |2\rangle &= \sum_t R_{2t}^M |t\rangle \\ |1\rangle &= \sum_t R_{3t}^M |t\rangle \\ |0\rangle &= |xy\rangle \end{aligned} \quad (8)$$

wobei $|t\rangle = |x^2-y^2\rangle$, $|xz\rangle$, $|z^2\rangle$ und R_{st}^M definiert ist durch die Matrix

$$(R_{st}^M) = \begin{pmatrix} \cos\gamma_M & \sin\gamma_M & 0 \\ -\sin\gamma_M & \cos\gamma_M & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\beta_M & 0 & -\sin\beta_M \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\beta_M & 0 & \cos\beta_M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\alpha_M & \sin\alpha_M & 0 \\ -\sin\alpha_M & \cos\alpha_M & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

α_M , β_M , γ_M sind Mischparameter.

(9)

Der Bahngrundzustand $|0\rangle$ ist auch bei C_{1h} Symmetrie noch der reine $|xy\rangle$ Zustand. Vom Bahngrundzustand her können damit D_{2d} Symmetrie und C_{1h} Symmetrie nicht voneinander unterschieden werden.

In dem Spezialfall der C_{2v} Symmetrie transformieren nur die Zustände $|x^2-y^2\rangle$ und $|z^2\rangle$ nach der gleichen irreduziblen Darstellung. Die Mischparameter α_M und γ_M verschwinden aus Symmetriegründen.

Wird die Symmetrie weiter auf C_1 erniedrigt, dann steigt die für polykristalline Proben notwendige Zahl der Mischparameter auf sieben. Vom Kristallfeld her ergeben sich damit 11 Parameter, die für das Gesamtproblem der Berechnung der Mössbauerspektren noch durch die Spinbahnkopplungskonstante, die Kovalenzparameter und die Hyperfeinparameter ergänzt werden müssen.

IV. Die Spinbahnkopplung und die Wechselwirkung mit einem äußeren Magnetfeld

Die Wechselwirkung der Bahndrehimpulse und Spins untereinander (Spinbahnkopplung) wie auch mit einem äußeren Magnetfeld $\underline{H}$ beschreibt der Hamiltonian

$$H_{SO} + H_H = \lambda \underline{L} \cdot \underline{S} + \mu_B (k \underline{L} + 2 \underline{S}) \cdot \underline{H} \quad (10)$$

λ ist die Spinbahnkopplungskonstante und k der Kovalenzparameter des Bahndrehimpulses. Beim freien Ion ist $\lambda = -103 \text{ cm}^{-1}$ ¹¹⁾ und $k = 1$. Bei kovalenten Komplexen wird λ und k reduziert ^{12,13)}. Die Spin-Spin-Wechselwirkung wird in (10) vernachlässigt.

Die Spinbahnkopplung und das äußere Magnetfeld heben die fünffache Spinentartung der durch das Kristallfeld aufgespaltenen Bahnzustände auf. Zur Berechnung der Eigenwerte und Eigenzustände von $H_K + H_{SO} + H_H$ (H_K Kristallfeldhamiltonian) stand ein Computerprogramm zur Verfügung, das teils schon in ¹⁴⁾ verwendet, jedoch auf den hier notwendigen allgemeineren Fall des $5D$ erweitert wurde. Da für polykristalline Proben über die Orientierung der Mikrokristalle summiert werden muß und aus Gründen der Rechenzeit nicht für jede Orientierung die 25×25 Matrix in $5D$ diagonalisiert werden sollte, wurde bei der Rechnung zunächst $H_K + H_{SO}$ diagonalisiert und dann für das Magnetfeld nur noch der Unterraum der fünf unteren Zustände mitgenommen. Diese Näherung ist möglich, da die Zeemanenergie ($\leq 10 \text{ cm}^{-1}$) klein gegenüber der Kristallfeldaufspaltung der Bahnzustände ($\geq 1000 \text{ cm}^{-1}$) ist.

Die Energieeigenwerte und Eigenzustände von $H_K + H_{SO} + H_H$ hängen von den Kristallfeldparametern, von λ , k und $\underline{H}$ ab.

Während H vom Experiment geliefert wird und λ und k vom freien Ion her bekannt sind und sich bei kovalenten Komplexen um rund 20 % ändern, sind die Kristallfeldparameter reine Fitparameter. Bei niedrigen Symmetrien wie C_{1h} und C_2 gibt es sieben, bei C_1 sogar elf Kristallfeldparameter (s. Kapitel III). Es ist dann nicht mehr möglich, aus magnetischen Messungen und Mössbauerspektren diese Parameter eindeutig zu bestimmen. Die große Zahl von Datensätzen, die im Rahmen der Meßgenauigkeit auf die gleichen magnetischen Momente und Kernortverhältnisse führen, macht es notwendig, durch Näherungen die Zahl der Parameter zu verringern.

Ein bekanntes Verfahren zur Begrenzung der Zahl und Größe der Kristallfeldparameter ist das der schrittweisen Symmetrierniedrigung von einer näherungsweise gültigen hohen Symmetrie aus, unter der Annahme, daß nach jedem Schritt das zusätzliche Kristallfeld klein gegenüber dem höherer Symmetrie ist. Bei der Symmetrie, mit der die Meßdaten erklärt werden können, hört man unter Inanspruchnahme der Kleinheit weiterer Störungen auf. Dieses Verfahren setzt im Grunde voraus, daß die Natur bestrebt ist, möglichst hohe Symmetrie zu erreichen. Es ist aber gerade umgekehrt. Das Vorliegen höherer Symmetrie als C_1 ist der Sonderfall und sollte aus der Gewissheit erfolgen, daß es mit niedrigerer Symmetrie nicht geht.

Da die Zahl der Kristallfeldparameter trotz der Anwendung des eben beschriebenen Verfahrens i.a. noch nicht genug reduziert ist, vernachlässigt man manchmal die bei 10000 cm^{-1} liegenden Bahnzustände, wenn die übrigen Bahnzustände nur bis 1000 oder 2000 cm^{-1} aufgespalten sind. Beim Tetrakis(1,8-naphthyridin)eisen(II)perchlorat ist die Vernachlässigung nicht möglich, da sie völlig falsche Hyperfeinverhältnisse zur Folge haben würde (s. Seite 56 Gl.(6C)) Bei anderen Kristallfeldverhältnissen ¹⁴⁾ sind die Fehler (10 % für die Energieaufspaltung der unteren Zustände) in einer ausdrücklichen Näherung vertretbar.

Ein weiteres Problem der Begrenzung der Fitparameter stellen die Kovalenzparameter dar. Bei niedrigen Symmetrien wird ihre Zahl entsprechend der nach dem Wigner Eckart Theorem für Punktgruppen notwendigen Zahl von reduzierten Matrixelementen stark vergrößert. Man ist darauf angewiesen, Kovalenzparameter gleichzusetzen, bis nur noch ein λ und ein k übrig bleibt, wie in (10) geschehen.

Die Näherungen, die man machen muß, um die Fitparameter wenigstens einigermaßen eindeutig experimentell bestimmen zu können, sind demnach teilweise recht problematisch. Der Grund für die Existenz vieler Datensätze, die im Rahmen der Meßgenauigkeit auf die gleichen magnetischen Momente wie auch Mössbauerspektren führen, ist darin zu suchen, daß diese Meßgrößen hauptsächlich nur von den fünf unteren Zuständen nach Spinbahnpkopplung abhängen (s. auch Seite 20) Es wäre also günstig, zunächst nur diese Zustände und deren Eigenschaften zu untersuchen. Dies tut der Spinhamiltonianformalismus¹⁵⁾. Bei Systemen mit Spin $S = 1$ genügen wenige Parameter, um den Effekt von Kristallfeld und Magnetfeld allgemein zu beschreiben. Bei Systemen mit Spin $S = 2$ wird der allgemeine Formalismus leider aufwendiger, da für das Kristallfeld noch Terme mit vierfachen Produkt in den Spinkomponenten mitgenommen werden müssen.

Natürlich kann man die Zahl der Spinhamiltonianparameter in einem $S = 2$ Niveau durch schrittweise Symmetrierniedrigung in der gleichen Weise wie in einem $L = 2$ Niveau begrenzen. Es gibt aber noch eine andere Möglichkeit, wenn der Grundzustand ein Bahnsingulett ist und die Spinbahnaufspaltung klein gegenüber der Kristallfeldaufspaltung ist. Nach Störungsrechnung für die Spinbahnpkopplung sind dann die Terme, die mehr als zweifache Produkte aus Spinkomponenten enthalten, klein gegenüber den übrigen Termen und deshalb vernachlässigbar. Der Spinhamiltonian hat dann die allge-

meinere Form¹⁵⁾:

$$H_{\text{pert}} = \sum_{p,q=x,y,z} A_{pq} S_p S_q + \sum_{p,q=x,y,z} \mu_B g_{pq} S_p H_q \quad (11)$$

A_{pq} und g_{pq} sind reelle, symmetrische Tensoren. Der Zusammenhang mit den Kristallfeldparametern und Kovalenzparametern über Störungsrechnung zweiter Ordnung wird gegeben durch¹⁶⁾:

$$A_{pq} = -\lambda^2 \mathcal{A}_{pq}$$

$$\mathcal{A}_{pq} = \sum_n \frac{\langle 0 | L_p | n \rangle \langle n | L_q | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (12)$$

$$g_{pq} = -2k\lambda \mathcal{A}_{pq} + 2g_{pq}$$

Die Tensoren A_{pq} und g_{pq} sind im gleichen Koordinatensystem diagonal. Dieses Koordinatensystem wird im folgenden mit O_{xyz}^x bezeichnet.

Mit den Definitionen

$$A = A_{zz} - (A_{xx} + A_{yy})/2 \quad (13)$$

$$B = (A_{xx} - A_{yy})/2$$

$$g_p = g_{pp}$$

lautet der Spinhamiltonian im Koordinatensystem O_{xyz}^x , wenn

man eine für alle Zustände gleiche Energieverschiebung wegläßt:

$$H_{\text{pert}} = A S_z^2 + B(S_x^2 - S_y^2) + \sum_{p=x,y,z} \mu_B g_p S_p H_p$$

Zwischen den Kristallfeldgrößen A und B und dem g-Faktor bestehen nach (12) und (13) die Zusammenhänge

$$\begin{aligned} g_x &= g_z - \frac{2k}{\lambda} (A - B) \\ g_y &= g_z - \frac{2k}{\lambda} (A + B) \end{aligned} \quad (14)$$

Im Koordinatensystem O_{xyz}^x hängt der Spinhamiltonian nur von den vier Größen A, B, g_z , λ/k ab. Die Größen unterliegen folgenden einschränkenden Bedingungen

$$\lambda/k \quad - 100 \text{ bis } -80 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{Freies Ion und Kovalenz})$$

$$g_z \rightarrow \begin{cases} 2 & \text{für } A > 0 \\ 2 + 2 \frac{k|A|}{|\lambda|} & \text{für } A < 0 \end{cases} \quad (15)$$

$$|A|, |B| \ll 100 \text{ cm}^{-1}$$

$$g_z < 3 \quad (\text{Bahngrundzustand muß ein Bahnsingulett sein})$$

Die Achsen des Koordinatensystems O_{xyz}^x können immer so gewählt werden, daß B positiv ist und

$$B \leq \frac{1}{3} |A| \quad (16)$$

Bei axialen Kristallfeldern (z.B. D_{2d}) ist $B = 0$ und $g_x = g_y$.

Natürlich ist der Spinhamiltonian (11) nur eine Näherung. Die Diskussion des Verfahrens der schrittweisen Symmetrierniedrigung und Gleichsetzung von Kovalenzparametern hat aber gezeigt, daß bei niedrigen Symmetrien nicht die Frage zwischen exakt gerechnetem Ligandenmodell und Näherung ansteht, sondern nur die zwischen einer Näherung und einer anderen. Aus folgenden Gründen soll für die betrachtete Substanz die Spinhamiltoniannäherung benutzt werden:

- a) Bei Zimmertemperatur ist das Tetrakis(1,8-naphthyridin) eisen(II) Kation symmetrielos. Bei He-Temperatur liegt keine Strukturbestimmung vor, es ist aber nicht zu erwarten, daß die Symmetrie höher ist. Rein gruppentheoretische Argumentationen sind sinnlos geworden.
- b) Der Spinhamiltonian besitzt nur wenige Parameter, die aus den Meßdaten nahezu eindeutig bestimmt werden können. Die viel größere Zahl der zugehörigen Kristallfeld- und Kovalenzparameter kann über die funktionalen Zusammenhänge der Störungsrechnung zweiter Ordnung gewonnen werden. Die Ergebnisse sind übersichtlich darstellbar.
- c) Die Fehler der Spinhamiltoniannäherung können durch Rechnungen mit dem erwähnten Computerprogramm (Seite 20) angegeben werden. Für die betrachtete Substanz sind diese besonders klein, da der erste angeregte Bahnzustand $|1\rangle \approx |z^2\rangle$ nur wenig über Spinbahnkopplung mit dem Grundzustand $|0\rangle \approx |xy\rangle$ mischen kann ($\langle xy | \underline{L} | z^2 \rangle = 0$) und der Bahnzustand $|4\rangle \approx |x^2 - y^2\rangle$, der wegen $\langle x^2 - y^2 | L_z | xy \rangle = -2i$ am stärksten in die Spinbahnkopplungsmatrix eingeht, bei 10000 cm^{-1} liegt.

Zur Diskussion des Spinhamiltonians soll die Matrix von H_{pert} in der Spinbasis

$$\begin{aligned}
 |\alpha\rangle &:= \frac{1}{\sqrt{2}} (|2, -2\rangle + |2, 2\rangle) \\
 |\beta\rangle &:= \frac{i}{\sqrt{2}} (|2, -2\rangle - |2, 2\rangle) \\
 |\gamma\rangle &:= \frac{1}{\sqrt{2}} (|2, -1\rangle - |2, 1\rangle) \\
 |\delta\rangle &:= \frac{i}{\sqrt{2}} (|2, -1\rangle + |2, 1\rangle) \\
 |\epsilon\rangle &:= |2, 0\rangle
 \end{aligned} \tag{17}$$

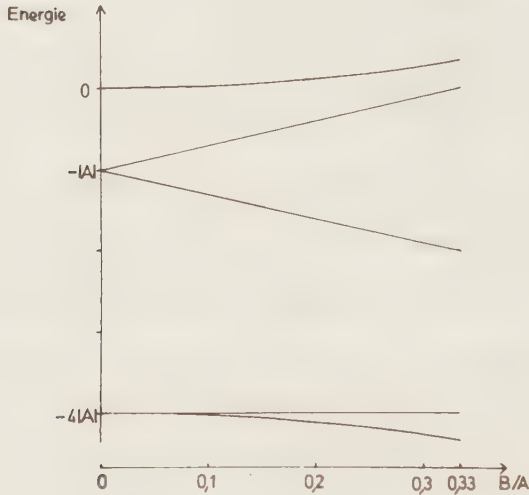
betrachtet werden.

$$H_{\text{pert}} = \begin{pmatrix} 4A & -2iZ & iY & iX & 2\sqrt{3}B \\ 2iZ & 4A & -iX & iY & 0 \\ -iY & iX & A-3B & -iZ & i\sqrt{3}Y \\ -iX & -iY & iZ & A+3B & -i\sqrt{3}X \\ 2\sqrt{3}B & 0 & -i\sqrt{3}Y & i\sqrt{3}X & 0 \end{pmatrix} \tag{18}$$

wobei $X = \mu_B g_x H_x$, $Y = \mu_B g_y H_y$, $Z = \mu_B g_z H_z$.
 Die Eigenzustände von H_{pert} sind Linearkombinationen der Zustände $|\alpha\rangle, \dots, |\epsilon\rangle$ und werden im folgenden in steigender Energie mit $|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle, |d\rangle, |e\rangle$ bezeichnet.

Ohne äußeres Feld kann die Diagonalisierung von (18) per Hand erfolgen. Für $A < 0$ ergibt sich das Energieniveauschema von Abb. 5. Für $A > 0$ dreht sich das Energieniveauschema um.

Abb. 5 Energieniveauschema des Spinhamiltonian H_{pert} ohne äußeres Magnetfeld für $A < 0$



Die Energieaufspaltung Δ der Zustände $|a\rangle$, $|b\rangle$ ist

$$\Delta = 2A \left(\sqrt{1 + 3B^2/A^2} - 1 \right) \approx 3B^2/A \quad \text{für } B^2 \ll \frac{1}{3} A^2 \quad (19)$$

Für $B^2 \ll A^2/3$ ist der Grundzustand ein eventuell gering aufgespaltenes Dublett oder ein Singulett je nachdem, ob A kleiner oder größer Null ist. Zwei generelle Tendenzen für das Verhalten des magnetischen Moments paramagnetischer Fe^{2+} Substanzen in einem äußeren Magnetfeld bei tiefen Temperaturen sind die Folge:

a) $A < 0$, Dublettgrundzustand

Für die z -Komponente μ_z des magnetischen Moments ist das Dublett $|a\rangle$, $|b\rangle$ verantwortlich. Die Energieaufspal-

tung ist dann

$$E = \sqrt{\Delta^2 + (4g_z \mu_B H_z)^2} \quad (20)$$

Bei $4g_z \mu_B H_z \gg \Delta$ ist μ_z proportional der Brillouinfunktion für Spin 1/2 mit einem g Faktor $4g_z$. Die x-Komponente des magnetischen Moments entsteht durch die x-Komponente von H nur bei Mitnahme der höheren Zustände und ist deshalb klein. Das magnetische Moment hat eine leichte Achse in z Richtung.

b) $A > 0$, Singulettgrundzustand

Da für $B = 0$ der Grundzustand keine μ_z Nichtdiagonalelemente mit angeregten Zuständen hat (siehe Matrix (18)), stehen die magnetischen Momente hauptsächlich senkrecht zur z-Achse. Das magnetische Moment hat eine leichte Ebene.

Selbst die grobe Auswertung der Mössbauerspektren der polykristallinen Substanz nach Kapitel II zeigt eindeutig, daß die Substanz eine leichte Achse für den Spin und Bahndrehimpuls besitzt. Es ist also $A < 0$. Die leichte Achse fällt ungefähr mit der großen Hauptachse des EFG zusammen.

V. Die Spin-Gitter-Relaxation

Für die Linienform und Linienlagen von Mössbauerspektren ist es von entscheidender Bedeutung, wie schnell die Hyperfeinfelder am Kernort fluktuieren. Wechseln die Kernortverhältnisse wesentlich öfter als $5 \cdot 10^7$ mal pro Sekunde, dann sind die Mössbauerspektren durch den thermischen Mittelwert des Hyperfeinfeldes bestimmt. Wechseln die Kernortverhältnisse wesentlich weniger, dann sind die Mössbauerspektren eine Überlagerung von denen der Hyperfeinfelder der einzelnen elektronischen Zustände, gewichtet mit der thermischen Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände. Bei Fluktuationsraten von $5 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ hängen die Mössbauerspektren noch zusätzlich von den Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den thermisch besetzten elektronischen Zuständen ab. Sie werden in diesem Kapitel behandelt.

Den für Fe^{2+} Substanzen relevanten Relaxationsmechanismus liefert die Spin-Gitter-Relaxation, bei der Übergänge zwischen den Spinzuständen von der Modulation des Ligandenfeldes durch Bewegung der Nachbarionen unter Wirkung der Gitterschwingungen erzeugt werden. Das zeitlich fluktuierende spinunabhängige Ligandenfeld ist dabei in keiner direkten Wechselwirkung mit dem Elektronenspin. Erst indirekt über die Spinbahnkopplung werden die Spinzustände beeinflusst.

Das durch eine Deformation des Gleichgewichtszustandes modulierte Ligandenfeld V kann genauso wie das statische Ligandenfeld nach Kugelfunktionen entwickelt werden

$$V = \sum_{lm} V_{lm} = \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm} \quad (21)$$

Die einzelnen Terme V_{lm} hängen von der Deformation ab und können nach Potenzen dieser entwickelt werden ¹⁷⁾

$$V_{lm} = V_{lm}^{(0)} + V_{lm}^{(1)} \epsilon_{lm} + \dots \quad (22)$$

Die Deformationsgrößen ϵ_{lm} sind bestimmte Linearkombinationen von passend gemittelten Komponenten des Dehnungstensors. Im weiteren werden Richtungsabhängigkeiten des Dehnungstensors vernachlässigt. Die ϵ_{lm} können dann durch ein mittleres ϵ ersetzt werden und die Entwicklung des Potentials V nach Potenzen von ϵ lautet nach (21) und (22)

$$V = V^{(0)} + V^{(1)} \epsilon + V^{(2)} \epsilon^2 + \dots$$

wobei

$$V^{(n)} = \sum_{lm} V_{lm}^{(n)} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (23)$$

Die Entwicklungspotentiale $V^{(n)}$ hängen nicht mehr von den Deformationen ϵ ab. $V^{(0)}$ ist das schon diskutierte statische Ligandenfeldpotential. Die höheren Terme der Entwicklung (23) geben die Bahngitterwechselwirkung wieder.

Wie in Kapitel IV das Kristallfeldpotential $V^{(0)}$, so kann man auch die Potentiale $V^{(n)}$ für den Grundzustand durch Spinoperatoren ersetzen. Nach Störungsrechnung zweiter Ordnung für die Spinbahnkopplung erhält man für den Spinhamiltonian von $V^{(n)}$ allgemein

$$H_{\text{pert}}^{(n)} = \sum_{p,q=x,y,z} A_{pq}^{(n)} S_p S_q \quad (24)$$

$A_{pq}^{(n)}$ ist wieder ein symmetrischer Tensor, der bei Kenntnis der Kristallfeldenergien und Eigenzustände aus den Matrixelementen von $V^{(n)}$ berechnet werden kann.

Die Deformation ϵ an einem Ort $\underline{R}$ rührt von den Gitterschwingungen her. Die Matrixelemente des Deformationsoperators ϵ für einen Phononenschwingungsmodus mit Besetzungszahl N lauten ¹⁷⁾

$$\begin{aligned} \langle N+1 | \epsilon(\underline{R}) | N \rangle &= k \sqrt{\frac{\hbar(N+1)}{2M\omega}} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \underline{R}) \\ \langle N-1 | \epsilon(\underline{R}) | N \rangle &= k \sqrt{\frac{\hbar N}{2M\omega}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \underline{R}) \end{aligned} \quad (25)$$

wobei die Frequenz $\omega = vk$, v Schallgeschwindigkeit, k Wellenvektor und M Kristallmasse. Die Matrixelemente sind mit der Erzeugung bzw. Vernichtung eines Phonons verbunden. Im thermischen Gleichgewicht wird N durch sein statistisches Mittel

$$N = (\exp(\hbar\omega/kT) - 1)^{-1} \quad (26)$$

ersetzt.

Die Bahn-Gitter-Wechselwirkung bewirkt die thermische Besetzung der Eigenzustände des Fe^{2+} Ions im statischen Kristallfeld. Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen kann mit zeitabhängiger Störungsrechnung berechnet werden. Entsprechend der Ordnung zeitabhängiger Störungsrechnung wie auch Ordnung des Entwicklungsgliedes $V^{(n)} \epsilon^n$ des Ligandenfeldpotentials V kommt man auf verschiedene Prozesse, die für die Übergänge verantwortlich sind. Prozesse, die höher als zweiter Ordnung sind, werden der Kleinheit wegen vernachlässigt. Zur Vereinfachung der Diskussion werden noch folgende Voraussetzungen und Annahmen gemacht.

1. $A < -2\text{cm}^{-1}$

Das Dublett ist Grundzustand. Bei 4,2 K sind auch im Magnetfeld nur die beiden unteren Zustände $|a\rangle, |b\rangle$ thermisch besetzt. Für Mössbauerspektren interessiert nur die Übergangswahrscheinlichkeit w_{ab} von $|a\rangle$ nach $|b\rangle$ und w_{ba} . w_{ab} und w_{ba} hängen mit den bekannten Besetzungswahrscheinlichkeiten p_a, p_b für $|a\rangle$ bzw. $|b\rangle$ zusammen über die Stationaritätsbedingung

$$p_a w_{ab} = p_b w_{ba}$$

Es muß damit nur eine Übergangswahrscheinlichkeit berechnet werden. Der Zustand $|a\rangle$ sei Grundzustand.

2. Die Phononen werden im Debyemodell beschrieben. Die Zahl $\mathcal{G}(\omega) d\omega$ der Phononenzustände in einem Frequenzintervall um ω herum lautet dann einfach bei Gleichsetzung der Schallgeschwindigkeit v für longitudinale und transversale Schwingungen¹⁸⁾

$$\mathcal{G}(\omega) d\omega = 3V\omega^2 / (2\pi^2 v^3) d\omega \quad (27)$$

wobei V das Volumen des Kristalls ist.

3. Nach einer Abschätzung von P.L. Scott und C.D. Jeffris¹⁹⁾ haben die Matrixelemente von $V^{(n)}$ für niedrige n die gleiche Größenordnung wie die von $V^{(0)}$. Da es nicht möglich ist, die Koeffizienten $A_{pq}^{(n)}$, $n = 1, 2$ aus den gemessenen Mössbauerspektren allgemein zu bestimmen (Kapitel VI), wird angenommen, daß

$$V^{(n)} = V^{(0)} \quad (28)$$

Der Operator H_{pert}^n ist dann unabhängig von n und es ist

$$A_{pq}^{(n)} = A_{pq}^{(0)} \quad (29)$$

1. Direkter Prozess

Als Direkten Prozess bezeichnet man einen Spin-Gitter-Relaxationsprozess, wenn bei einem Übergang des paramagnetischen Ions nur ein Phonon absorbiert bzw. emittiert wird. Ein solcher Übergang wird induziert von dem Operator $V^{(1)}_{\epsilon}$, die Übergangswahrscheinlichkeit gegeben durch die Golden Rule. Es gilt dann ($|a\rangle$ Grundzustand)

$$w_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle a | V^{(1)} | b \rangle|^2 \langle N-1 | \epsilon | N \rangle^2 \mathcal{G}(E) \quad (30)$$

$\mathcal{G}(E)$ ist die Phononendichte der Endzustände. Aus Energieerhaltungsgründen werden nur Phononen mit Energie $E = \hbar\omega = E_b - E_a$ absorbiert. Mit (27) und (25) ergibt sich aus (30)

$$w_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} f |\langle a | V^{(1)} | b \rangle|^2 E^3 N(E) \quad (31)$$

$$f = \frac{3}{(2\pi)^4 \hbar^3 \mathcal{G}_D v^3}, \quad \mathcal{G}_D \text{ Dichte, } v \text{ Schallgeschwindigkeit}$$

Für $\mathcal{G}_D = 1,5 \text{ g/cm}^3$ und $v = 2 \cdot 10^4 \text{ cm/s}$ ist $f \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^4$ (Energien in cm^{-1}).

Die Funktion $E^3 N(E)$ ist für $T = 4,2 \text{ K}$ in Abb. 6 wiedergegeben. Sie ist proportional der Energiedichte der Phononen.

Die Energieaufspaltung E lautet in der Näherung für (20)

$$E \approx \sqrt{\Delta^2 + (4g_z \mu_B H_z)^2} \quad (32)$$

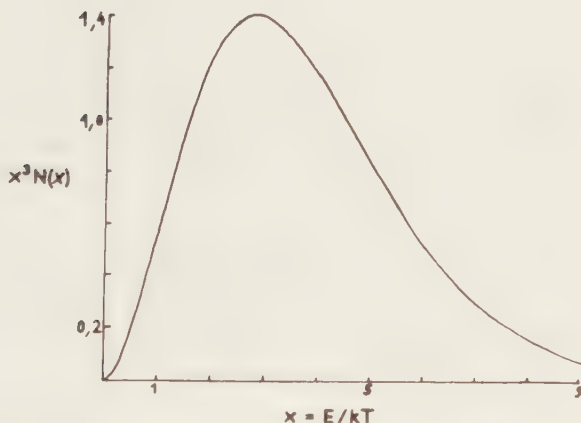
Das Matricelement

$$V_{ab} = |\langle a | H_{\text{pert}}^{(1)} | b \rangle| \quad (33)$$

erhält man durch Diagonalisierung des Spinhamiltonians. Liegt das Magnetfeld in x- oder y-Richtung, dann zerfällt die Spinhamiltonianmatrix (18) in zwei Untermatrizen. Eine davon enthält den Zustand $|\alpha\rangle$, die andere den Zustand $|\beta\rangle$.

Da $H_{\text{pert}}^{(1)}$ keine Nebendiagonalelemente zwischen den beiden Unterräumen der Untermatrizen hat, verschwindet das Matrixelement V_{ab} . Bei $B = 0$ verschwindet es dann auch für beliebige Felder in xy-Ebene (axialer Fall), bei $B \neq 0$ jedoch nicht mehr, da der Zerfall in Untermatrizen nicht mehr gewährleistet ist.

Abb. 6 Die Energiedichte der Phononen



Steht das Magnetfeld in z-Richtung, dann bildet das Dublett $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ für $B = 0$ eine Untermatrix für sich und wegen der fehlenden Energieaufspaltung durch das Kristallfeld ist $V_{ab} = 0$. Für $B \neq 0$ gehört zu der Untermatrix mit Zuständen $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ noch der Zustand $|\epsilon\rangle$. In der Näherung für (20) gilt dann

$$V_{ab} = \frac{\Delta}{2} \sqrt{\frac{(4g_z \mu_B H_z)^2}{\Delta^2 + (4g_z \mu_B H_z)^2}}, \quad \Delta = |3B^2/A| \quad (34)$$

V_{ab} steigt mit zunehmendem H_z auf den Wert $\Delta/2$ an. Für größere Magnetfelder darf jedoch der Zustand $|\epsilon\rangle$ für H nicht mehr vernachlässigt werden.

Für die Übergangswahrscheinlichkeit w_{ab} ist beim Direkten Prozess das Produkt aus V_{ab} und der Energiedichte $E^3 N(E)$ der Phononen maßgeblich. Bei Feldern in xy-Ebene ist die Energieaufspaltung E des Dubletts sehr klein ($\approx \Delta$). Es stehen dann nur wenig Phononen für den Direkten Prozess zur Verfügung. Steht H in z-Richtung, dann gibt es wegen der größeren Energieaufspaltung E von (32) auch mehr Phononen, die Direkten Prozess machen können. Das Maximum der Energiedichte wird für $E = E_b - E_a \approx 3kT$ erreicht. Für $B \neq 0$ und $4g_z \mu_B H_z \gg \Delta$ ist die $\mathcal{J}$ -Abhängigkeit von V_{ab} (siehe (34)) für kleine $\mathcal{J}$ geringer als die der Energiedichte. Für große Magnetfelder (40 kG, 55 kG) nimmt deshalb die Übergangswahrscheinlichkeit w_{ab} von $\mathcal{J} = 0$ mit zunehmenden $\mathcal{J}$ zu, für kleine Magnetfelder (10 kG) nimmt sie ab.

In Abb. 7 ist w_{ab}/f als Funktion von $\mathcal{J}$ angegeben. Die Kurven sind das Ergebnis exakter Spinhamiltoniandiagonalisierungen mit dem Computer. Sie zeigen das diskutierte Verhalten. Die Auftragung ist logarithmisch.

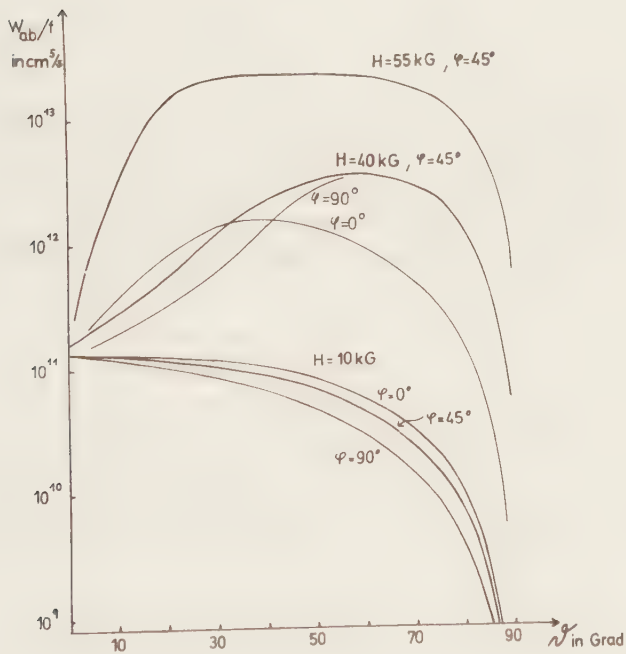
2. Der Orbach Prozess

Als Orbach Prozess bezeichnet man die Abfolge zweier Direkter Prozesse über ein Niveau, dessen Energie kleiner als die maximale Phononenenergie ist²⁰⁾. In unserem Fall gehören zu den Niveaus mit Energien kT_D (T_D Debyetemperatur) die Zustände $|c\rangle$, $|d\rangle$, $|\epsilon\rangle$ des Spinmultipletts. Die Übergangswahrscheinlichkeit w_{ab} für einen Übergang über einen Zustand $|t\rangle$, $t = c, d, \epsilon$ setzt sich multiplikativ zusammen aus der Übergangswahrscheinlichkeit w_{at} für einen direkten Prozess von $|a\rangle$ nach $|t\rangle$ und der Wahrscheinlichkeit p dafür, daß der Zustand $|t\rangle$ in den Zustand $|b\rangle$ übergeht²¹⁾. Da $|t\rangle$ thermisch nicht besetzt ist und Übergänge über mehrere Niveaus deshalb vernachlässigbar sind ($w_{tt} \ll w_{ta} + w_{tb}$), lautet die Wahrscheinlichkeit p einfach

$$p = \frac{w_{tb}}{w_{ta} + w_{tb}} \quad (39)$$

Abb. 7 Direkter Prozess

w_{ab}/f als Funktion des Polarwinkels ϑ von H
für $A = -4,5 \text{ cm}^{-1}$, $B = 0,5 \text{ cm}^{-1}$, $g_z = 2,1$,
 $\lambda/k = -100 \text{ cm}^{-1}$. Die Auftragung ist logarithmisch.



Bei Inkoherenz der Prozesse über verschiedene Niveaus kann man die Übergangswahrscheinlichkeiten der einzelnen Prozesse summieren. Die Übergangswahrscheinlichkeit w_{ab} für Orbach Prozesse über die Zustände $|c\rangle$, $|d\rangle$ und $|e\rangle$ lautet dann

$$w_{ab} = \sum_{t=c,d,e} \frac{w_{at} w_{tb}}{w_{ta} + w_{tb}} \quad (40)$$

w_{at} , w_{tb} , w_{ta} Übergangswahrscheinlichkeiten nach Direktem Prozess.

Die Summanden der Übergangswahrscheinlichkeit (40) enthalten die Produkte $V_{at} V_{tb}$. Die Diskussion der Magnetfeldabhängigkeit dieser Größen kann wie beim Direkten Prozess erfolgen. Ein Magnetfeld in x- oder y-Richtung, bei $B = 0$ sogar in xy-Ebene, erzeugt keine von Null verschiedene Produkte $V_{at} V_{tb}$.

Steht das Feld in z-Richtung, dann gehören bei $B = 0$ zu einer Untermatrix der Spinhamiltonianmatrix nur die Zustände $|\alpha\rangle$, $|\beta\rangle$ und alle Matrixelemente V_{at} , V_{tb} $t = c, d, e$ verschwinden. Bei $B \neq 0$ gehört jedoch zu dieser Untermatrix noch der Zustand $|\epsilon\rangle$ und es werden im Magnetfeld Orbach Prozesse über das Niveau $|\epsilon\rangle$ möglich. Nach Störungsrechnung erster Ordnung für die Eigenzustände gilt bei

$$|\Delta| \ll 4g_z \mu_B H_z \ll 4|A|$$

$$V_{ae} V_{eb} = -6B^2 \left(\frac{4g_z \mu_B H_z}{4A} \right)^2 \quad (41)$$

Das Produkt $|V_{ae} \cdot V_{eb}|^2$ nimmt für Magnetfelder in z-Richtung mit H^4 zu.

Für $\mathcal{V} \neq 0$ wird die Störungsrechnung unübersichtlich. Die Orbach Prozesse über die Zustände $|c\rangle$ und $|d\rangle$ sind dann nicht mehr zu vernachlässigen und dominieren sogar für mittlere Winkelbereiche.

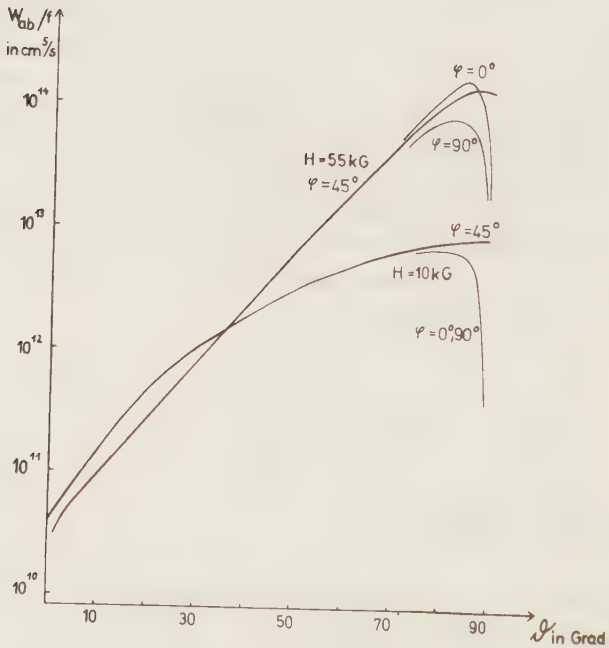
Beim Direkten Prozess hängen die Übergangswahrscheinlichkeiten sehr stark von der Energiedichte der Phononen bei Energie $E = E_b - E_a$ und damit stark vom äußeren Magnetfeld ab. Hier geht dagegen in die Energiedichte der Phononen hauptsächlich der Energieabstand $3|A|$ der Dubletts bzw. $4|A|$ des Dublettgrundzustands vom Singulett und damit das Kristallfeld ein. Für $|A| > 3 \text{ cm}^{-1}$ liegen die Energieaufspaltungen $E = E_t - E_a$ bzw. $E_t - E_b$ rechts vom Maximum von $E^3 N(E)$ (siehe Abb. 6). Die Übergangswahrscheinlichkeit w_{ab} nimmt deshalb für den Orbach Prozess mit weiter zunehmender Kristallfeldaufspaltung ab. Für $A > 3 \text{ cm}^{-1}$ führt auch eine Vergrößerung des Magnetfeldes durch die Vergrößerung der Energieaufspaltung E zu einer Verkleinerung von $E^3 N(E)$. Die Tendenz von $V_{ae} \cdot V_{eb}$ ist dazu gegenläufig. Dreht man das Magnetfeld aus der z-Achse heraus, dann werden schon bei kleinen Winkeln $\mathcal{N}$ die Prozesse über die Niveaus $|c\rangle$ und $|d\rangle$ wichtig. Die Übergangswahrscheinlichkeit w_{ab} nimmt von $\mathcal{N} = 0$ mit zunehmenden $\mathcal{N}$ zu. Abb. 8 zeigt die Übergangswahrscheinlichkeit w_{ab} für den Orbach Prozess in Abhängigkeit vom Polarwinkel $\mathcal{N}$ (Computerrechnung). Die Auftragung ist logarithmisch.

3. Raman Prozess

Zum Raman Prozess gehören Prozesse, bei denen jeweils zwei Phononen an einem Übergang des Atoms beteiligt sind. Je nachdem, wie die Beteiligung von zwei Phononen zustande kommt, durch den Term zweiter Ordnung $V^{(2)}\epsilon^2$ in der Entwicklung (23) des Ligandenfeldpotentials oder durch zeitabhängige Störungsrechnung zweiter Ordnung für $V^{(1)}\epsilon$, unterscheidet man zwei Fälle:

Abb. 8 Orbach Prozess

w_{ab}/f als Funktion des Polarwinkels ϑ , von H
für $A = -4,5 \text{ cm}^{-1}$, $B = 0,5 \text{ cm}^{-1}$, $g_z = 2,1$,
 $\lambda/k = -100 \text{ cm}^{-1}$. Die Auftragung ist logarithmisch.



a) Raman Prozess erster Ordnung

Der Raman Prozess erster Ordnung ist ein Prozess zeitabhängiger Störungsrechnung erster Ordnung. Die Mitwirkung von zwei Phononen wird vom Operator $V^{(2)}\epsilon^2$ geliefert. Die Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich aus der Golden Rule nach Integration über alle Phononpaare, die die Gesamtenergie (Ion im Kristallfeld und Phononen) erhalten. Für $E_b - E_a \ll kT$ lautet die Übergangswahrscheinlichkeit ²⁰⁾ ($T = 4,2 \text{ K}$)

$$w_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} f^2 6!(kT)^7 |\langle a | V^{(2)} | b \rangle|^2 \quad (42)$$

f wurde in (31) definiert.

Nach Abschätzung 3 ist $V^{(2)} \approx V^{(1)}$. Da dann auch $\langle a | V^{(2)} | b \rangle$ und $\langle a | V^{(1)} | b \rangle$ die gleiche Größenordnung haben, unterscheiden sich die Übergangswahrscheinlichkeiten des Raman Prozesses erster Ordnung und die des Direkten Prozesses nur um den Faktor

$$f 6!(kT)^7 / (E^3 N(E)) \approx 10^6 f / (E^3 N(E)), \quad E = E_b - E_a \quad (43)$$

Dieser Faktor ist über die Energieaufspaltung E des Grunddoublets stark magnetfeldabhängig. Bei kleinen Energieaufspaltungen konnten zum Direkten Prozess nur wenig Phononen beitragen, da die Energiedichte der Phononen mit Energie E dann sehr klein ist. Beim Raman Prozess steht dagegen trotzdem noch das gesamte Phononenspektrum zur Verfügung ((42) ist unabhängig von E). Für kleine Energieaufspaltungen kann der Raman Prozess erster Ordnung deshalb häufiger sein als der Direkte Prozess, für größere Energieaufspaltungen ist er jedoch vernachlässigbar.

b) Raman Prozess zweiter Ordnung

Beim Raman Prozess zweiter Ordnung erhält man die Übergangswahrscheinlichkeit durch zeitabhängige Störungsrechnung zweiter Ordnung für den Operator $V^{(1)}$ ε. Ist $E_b - E_a \ll kT \ll kT_D$ (T_D Debyetemperatur), dann lautet die Übergangswahrscheinlichkeit ²⁰⁾

$$w_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} f^2 6! (kT)^7 \left| \sum_t \frac{\langle a | V^{(1)} | t \rangle \langle t | V^{(1)} | b \rangle}{E_t} \right|^2 \quad (44)$$

t läuft über alle angeregten Zustände mit $E_t \gg kT_D$. Da $V^{(1)} \approx V^{(0)}$, sind die Matrixelemente $\langle a | V^{(1)} | t \rangle$ und $\langle t | V^{(1)} | b \rangle$ sehr klein und es ist

$$\left| \sum_t \frac{\langle a | V^{(1)} | t \rangle \langle t | V^{(1)} | b \rangle}{E_t} \right|^2 \lesssim |\langle a | V^{(2)} | b \rangle|^2 \quad (45)$$

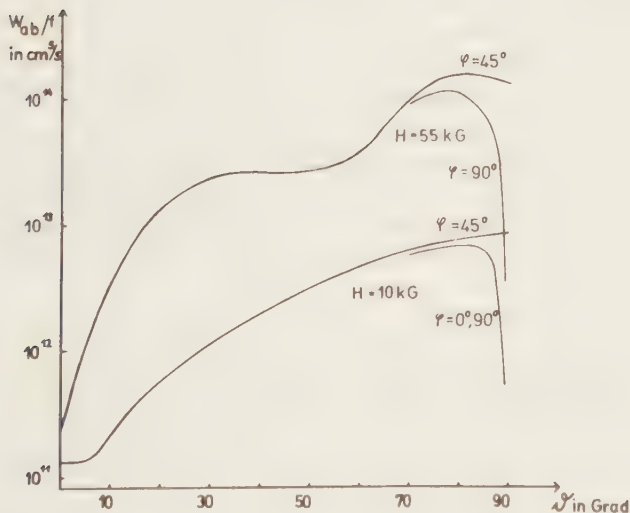
Die Übergangswahrscheinlichkeiten der beiden Raman Prozesse unterscheiden sich nur um die obigen Matrixelemente. Der Raman Prozess zweiter Ordnung ist vernachlässigbar, wenn auch der Raman Prozess erster Ordnung vernachlässigt werden kann.

Zusammenfassung

Bei 4,2 K kommt der Direkte Prozess und der Orbach Prozess in der Regel wesentlich häufiger vor als der Raman Prozess. Nur bei kleinen Energieaufspaltungen $E = E_b - E_a$ wird die Energiedichte der Phononen mit Energie E und damit die Übergangswahrscheinlichkeit für den Direkten Prozess so klein, daß die von der Energieaufspaltung E unabhängige Übergangswahrscheinlichkeit für den Raman Prozess größer werden kann als die vom Direkten Prozess.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten für die einzelnen Prozesse hängen vom Kristallfeld ab. Für den Orbach Prozess ist diese Abhängigkeit besonders stark, da die Kristallfeldaufspaltung auch in die Energiedichte der Phononen, die an Übergängen teilnehmen können, eingeht. Mit zunehmender Kristallfeldaufspaltung ($|A| > 3 \text{ cm}^{-1}$) nimmt diese Energiedichte ab und der Direkte Prozess dominiert über den Orbach Prozess in immer größeren Bereichen. Abb. 9 zeigt die Übergangswahrscheinlichkeiten w_{ab} in Abhängigkeit vom Polarwinkel ϑ des Magnetfeldes für Direkte und Orbach Prozesse.

Abb. 9 Übergangswahrscheinlichkeiten w_{ab}/f in Abhängigkeit vom Polarwinkel ϑ des Magnetfeldes bei 4,2 K unter Vernachlässigung der Raman Prozesse. $A = -4,5 \text{ cm}^{-1}$, $B = 0,5 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda/k = -100 \text{ cm}^{-1}$, $g_z = 2,1$ (logarithmische Auftragung)



Das Auftreten langsamer Relaxation ist nicht an die Negativität von A (leichte Achse) gebunden. Bei einer Substanz mit einer leichten Ebene ist die Näherung mit zwei Zuständen nicht mehr anwendbar, da dann ein Singulettzustand Grundzustand ist und das nächst höhere Dublett i.a. nur wenig aufgespalten ist. Statt dessen muß man ein System mit drei Zuständen betrachten. Nur für große Kristallfelder ist allein der Grundzustand thermisch besetzt.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den Zuständen lassen sich analog diskutieren wie für $A < 0$. Für Magnetfelder in z Richtung sind die Relaxationsraten zwischen dem Singulettgrundzustand und den nächst höheren Dublettzuständen klein, während sie innerhalb des Dubletts groß sind. Für größere Magnetfelder ($g_z \mu_B H_z \rightarrow A - 3B$) rutscht ein Dublettzustand nahe an das Singulett. In diesem Fall wären dann auch die beiden unteren Zustände thermisch besetzt und gerade für diese können die Relaxationsraten langsam sein.

Die Diskussion der Spin-Gitter-Relaxation mußte in der Näherung $v^{(0)} \approx v^{(1)}$ erfolgen, damit die Zahl der unbekannten Parameter nicht zu groß wird. Natürlich wird w_{ab} Änderungen erfahren, wenn man in $H_{\text{pert}}^{(1)}$ noch die Operatoren $S_p S_q$ mit $p \neq q$ zuläßt. Sind die Abweichungen von $H_{\text{pert}}^{(1)}$ und $H_{\text{pert}}^{(0)}$ jedoch klein, dann bleibt der qualitative Verlauf von w_{ab} erhalten, da die den Verlauf der Übergangswahrscheinlichkeit stark beeinflussende Energiedichte der Phononen unverändert bleibt. Aus diesem Grund ist die Näherung $v^{(0)} \approx v^{(1)}$ für w_{ab} weniger bedeutend, als man zunächst hätte erwarten können.

VI. Das Mössbauerspektrum

VI.1 Zur Berechnung der Mössbauerspektren

Durch die Hyperfeine Wechselwirkung zwischen Kern und Hülle wirkt sich der Grundzustand und die effektive Symmetrie der Umgebung des Mössbaueratoms auch im Mössbauerspektrum aus. Der Operator H_{HF} der Hyperfeinen Wechselwirkung setzt sich aus einem elektrischen Anteil H_Q und einem magnetischen Anteil H_M zusammen²²⁾

$$H_{HF} = H_Q + H_M \quad (46)$$

wobei

$$H_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[V_{zz}(3I_z^2 - I(I+1)) + (V_{xx} - V_{yy})(I_x^2 - I_y^2) \right]$$

e: positive Elementarladung

Q: Kernquadrupolmoment

I: Kernspin

V_{xx} , V_{yy} , V_{zz} : Komponenten des EFG im Hauptachsensystem

und

$$H_M = -g \mu_K I \cdot H^{eff}$$

μ_K : Kernmagneton

g: Kern-g-Faktor

H^{eff} : Effektives Magnetfeld am Kernort.

Der EFG hat zwei Ursachen²³⁾

1. Die asymmetrische Ladungsverteilung der Elektronen außerhalb abgeschlossener Schalen (Valenzelektronen).

Bezeichnung: V_{pq}^{val} $p, q = x, y, z$

2. Das von den Liganden erzeugte nicht kubische Kristallfeld

Bezeichnung: V_{pq}^{lat} $p, q = x, y, z$

Beide Effekte verzerren den Rumpf des Eisenions, der dann seinerseits zum EFG beiträgt. Der von den Rumpfelektronen erzeugte EFG ist proportional v_{pq}^{val} bzw. v_{pq}^{lat} ²³⁾. Die entsprechenden Proportionalitätsfaktoren sind die Sternheimerfaktoren $(1-R)$ und $(1-\gamma_{\infty})$. Der effektive EFG am Kernort ergibt sich dann zu

$$v_{pq} = (1-R) v_{pq}^{\text{val}} + (1-\gamma_{\infty}) v_{pq}^{\text{lat}}$$

Der Gitteranteil $(1-\gamma_{\infty}) v_{pq}^{\text{lat}}$ ist i.a. klein und soll hier vernachlässigt werden ²⁴⁾.

Der Valenzanteil v_{pq}^{val} errechnet sich mit Hilfe des äquivalenten Operators L_{pq}

$$L_{pq} = \frac{1}{2} (L_p L_q + L_q L_p) - \frac{1}{3} L(L+1) \delta_{pq} \quad p, q = x, y, z \quad (47)$$

für den $5D$ Grundzustand des freien Ions zu ¹²⁾

$$v_{pq}^{\text{val}} = \frac{2}{7} e (1-R) \langle r^{-3} \rangle L_{pq} \quad (48)$$

e : positive Elementarladung

$\langle r^{-3} \rangle$: Mittelwert von r^{-3} für $3d$ Elektronen

Wenn die Bahnzustände des Fe^{2+} Ions durch das Kristallfeld stark genug aufgespalten sind, dann unterscheiden sich die Erwartungswerte von L_{pq} für die fünf Spinzustände des Bahngrundzustands nach Spinbahnkopplung nur sehr wenig. Der EFG ist dann unabhängig vom H Feld und man kann von dem EFG und dem L_{pq} Erwartungswert $\langle L_{pq} \rangle$ des Grundzustandsmultipletts sprechen. Diese Näherung wurde schon in ¹⁴⁾ durch den Vergleich mit der exakten Rechnung als gut bestätigt (bei 800 cm^{-1} Kristallfeldaufspaltung besser als 1 %). Beim Tetrakis (1,8 naphthyridin) $\text{Fe(II)} \text{ClO}_4$ ist die Näherung noch besser, da der erste angeregte Bahnzustand $|1\rangle \approx |z^2\rangle$ mit dem Grundzustand $|0\rangle \approx |xy\rangle$ über Spinbahnkopplung wegen $\langle xy | L_z | z^2 \rangle = 0$ nur wenig mischt und die anderen Zustände über 1000 cm^{-1} liegen.

Das effektive Feld $\underline{H}^{\text{eff}}$ am Kernort ist die Summe aus dem inneren Feld $\underline{H}^{\text{I}}$ und dem äußeren angelegten Feld $\underline{H}$. Das innere Feld am Kernort entsteht durch die Bahnbewegung und den Spin der Elektronen. Der Operator hat drei Beiträge²²⁾:

1. Bahnbeitrag $\underline{H}^{\text{L}}$

Dieser Anteil rührt her von der Bahnbewegung der Elektronen und lautet

$$\underline{H}^{\text{L}} = h^{\text{L}} \underline{L}, \quad h^{\text{L}} = -2 \mu_{\text{B}} \langle r_{\text{L}}^{-3} \rangle$$

A.J. Freeman und R.E. Watson¹⁰⁾ berechneten $\langle r_{\text{L}}^{-3} \rangle$ durch "unrestricted Hartree-Fock" Rechnung für das freie Ion zu 4,8 a.u. Es ist dann

$$h^{\text{L}} = -605 \text{ kG}$$

2. Fermi Kontaktterm $\underline{H}^{\text{F}}$

Das Kontaktfeld entsteht durch eine nicht verschwindende Spindichte am Kernort, die durch Austauschwechselwirkung vom Spin $\underline{S}$ der 3d Elektronen mit den s Elektronen erzeugt wird.

$$\underline{H}^{\text{F}} = h^{\text{F}} \underline{S}$$

A.J. Freeman and R.E. Watson¹⁰⁾ berechneten h^{F} für das freie Ion zu

$$h^{\text{F}} = 275 \text{ kG}$$

3. Spin-Dipol Beitrag

Dieser Anteil stammt vom magnetischen Moment des Spins der Elektronen außerhalb des Kerns und lautet

$$\underline{H}_{\text{p}}^{\text{S}} = h^{\text{S}} \sum_{\substack{\text{q} = \text{x,y,z} \\ \text{p} = \text{x,y,z}}} \underline{L}_{\text{pq}} \underline{S}_{\text{q}}$$

$\underline{L}_{\text{pq}}$ wurde in (47) definiert. Die Konstante h^{S} hat für das freie Ion den Wert

$$h^{\text{S}} = \frac{1}{14} \quad h^{\text{L}} = -43 \text{ kG}$$

In der Spinhamiltoniannäherung lautet der Operator des Spin-Dipol Feldes allgemein

$$H_p^S = h^S \sum_{q=x,y,z} l_{pq} S_q \quad (49)$$

Die l_{pq} sind in Nullter Ordnung Störungsrechnung für Spinbahnkopplung mit den Erwartungswerten von L_{pq} für den Bahngrundzustand identisch. Da dies auch für die Erwartungswerte $\langle L_{pq} \rangle$ gilt, soll näherungsweise

$$l_{pq} = \langle L_{pq} \rangle \quad (50)$$

gesetzt werden. Die kleinen Abweichungen sind in der Regel nicht schwerwiegend für die weiteren Rechnungen. Für das Tetrakis(1,8-naphthyridin)eisen(II)perchlorat sind die Abweichungen besonders klein, da der EFG durch Spinbahnkopplung nur sehr wenig reduziert wird (siehe Seite 25). Darauf deutet auch die extrem große Quadrupolaufspaltung hin.

Da in der Spinhamiltoniannäherung auch die Komponenten von $\underline{L}$ denen von $\underline{S}$ proportional sind ($L_p = (g_p - 2)\mu_B S_p$, $p = x, y, z$), lautet der Operator des effektiven Magnetfeldes am Kernort in dieser Näherung einfach

$$H_p^{\text{eff}} = H_p + \sum_{q=x,y,z} h_{pq} S_q \quad (51)$$

wobei h_{pq} ein reeller symmetrischer Tensor ist mit

$$h_{pq} = (h^F + (g_p - 2) h^L) \delta_{pq} + h^S \langle L_{pq} \rangle \quad (52)$$

Als Koordinatensystem wurde hier das χ Tensorsystem O_{xyz}^{χ} gewählt, in dem der g-Tensor diagonal ist.

Steht $\underline{H}$ in einer der Koordinatenachsen von O_{xyz}^{χ} , dann steht der Spin $\underline{S}$ und das magnetische Moment μ antiparallel zu $\underline{H}$. Nur wenn die Hauptachsen des EFG mit den Koordinatenachsen von O_{xyz}^{χ} zusammenfallen, ist auch $\underline{H}^{\text{eff}}$ antiparallel zu $\underline{H}$ ($g_p < 2,5$). Dies ist gruppentheoretisch nur bei hohen Symmetrien ($\geq D_2, C_{2v}$) erfüllt. Bei C_2 bzw. C_{1h} Symmetrie gibt es nur noch eine Achse (C_2 Achse bzw. Senkrechte zur C_{1h} Ebene), für die dies gilt, bei C_1 keine mehr.

Aus dem EFG und dem effektiven Feld am Kernort kann man in zwei Fällen, nämlich bei schneller Relaxation mit Relaxationsraten wesentlich größer $5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ und bei langsamer Relaxation mit Relaxationsraten wesentlich kleiner $5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ die Mössbauerspektren ohne Kenntnis des Zeitablaufs der Hyperfeinfelder berechnen. Einmal ergibt sich das Mössbauer-spektrum aus den thermischen Mittelwerten der Operatoren von V_{pq} und $\underline{H}^{\text{eff}}$, das andere Mal setzt sich das Mössbauer-spektrum additiv aus den mit der Besetzungswahrscheinlichkeit gewichteten Spektren der Erwartungswerte von V_{pq} und $\underline{H}^{\text{eff}}$ für die Hüllenzustände zusammen. Die Berechnung ist in 5,14) beschrieben.

VI.2 Auswertung der Mössbauerspektren für hohe Felder (40, 55 kG)

In Kapitel V wurden die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den beiden Grundzuständen berechnet. Sie hängen in starkem Maße vom Betrag des Magnetfeldes wie auch dessen Richtung im χ -Tensorhauptachsensystem O_{xyz}^{χ} ab. Steht das Magnetfeld in einer der drei Achsen von O_{xyz}^{χ} , dann sind die Relaxationsraten i.a. wesentlich kleiner als bei Winkeln um $\vartheta \approx 70^\circ$ (Abb.9, 55 kG). Wenn die Relaxation bei solchen Winkeln langsam ist, dann wird sie es auch bei allen Winkeln sein. Wenn sie dagegen bei solchen Winkeln schnell ist, dann muß man mit den Feldern in den Achsenrichtungen von O_{xyz}^{χ} immer noch vorsichtig sein.

Steht das Magnetfeld in xy-Ebene, dann zeigt die Spinhamiltoniandiagonalisierung, daß sich die Spinerwartungswerte für die beiden Grundzustände nur sehr wenig unterscheiden. Der Unterschied zwischen schneller und langsamer Relaxation macht sich in den Mössbauerspektren nur gering bemerkbar. Steht das Magnetfeld dagegen in z-Richtung, dann fluktuiert das effektive Feld am Kernort in z-Richtung mit den Werten $\approx \pm \underline{H}^I$ ($\underline{H}^I \gg \underline{H}$). Die Fluktuationszeiten machen sich deshalb im Mössbauerspektrum sehr stark bemerkbar. Nur wenn das äußere Feld groß ist (40, 55 kG), dann ist auch die Energieaufspaltung E der beiden Grundzustände

$$E \approx \sqrt{\Delta^2 + (4g_z \mu_B H_z)^2}$$

so groß, daß hauptsächlich nur der Grundzustand bei 4,2 K thermisch besetzt ist und der Mössbauerkern nichts von der Fluktuation des Feldes spürt.

Wenn also die Übergangswahrscheinlichkeiten w_{ab} für hohe Magnetfelder bei großen Winkeln ($\vartheta \approx 70^\circ$) wesentlich größer $5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ sind, dann kann man die Mössbauerspektren ohne erheblichen Fehler so berechnen, als ob die Übergangs-

wahrscheinlichkeiten w_{ab} in allen Winkelbereichen groß wären, auch wenn sie es für Felder in den Achsenrichtungen von O_{xyz}^x nicht sind.

Es wurden 40 kG und 55 kG Spektren für schnelle und langsame Relaxation gerechnet. Die Spektren unterscheiden sich für $-A > 3 \text{ cm}^{-1}$ nicht sehr stark. Die rechte Linie der Spektren (siehe Abb. 1), die hauptsächlich von der z-Komponente des effektiven Feldes am Kernort abhängt (Kap. II), ist jedoch bei langsamer Relaxation breiter als bei schneller. Das kommt daher, weil sich die Beträge der z-Komponente der effektiven Felder der beiden Zustände $|a\rangle$, $|b\rangle$ näherungsweise um das zweifache der z-Komponente des äußeren Feldes unterscheiden, was bei einem Winkel von $\vartheta = 60^\circ$ immer noch den Betrag des äußeren Feldes ausmacht.

Die jeweils rechten Linien der gemessenen Mössbauerspektren bei 40 und 55 kG (siehe Abb. 1) sind für langsame Relaxation zu schmal. Es wurde deshalb auch kein Datensatz gefunden, der die Spektren bei hohen Feldern mit langsamer Relaxation erklären könnte. Da man aber Datensätze bei schneller Relaxation findet, müssen die Übergangswahrscheinlichkeiten w_{ab} wenigstens für große Winkel ($\vartheta \approx 70^\circ$) wesentlich größer als $5 \cdot 10^{+7} \text{ s}^{-1}$ sein.

Nach Kapitel IV und Kapitel VI.1 hängen die Mössbauerspektren in der Spinhamiltoniannäherung bei Fehlen jeglicher Symmetrie für die Umgebung des Fe^{2+} Ions von folgenden Parametern ab:

1. Dem äußeren Magnetfeld H und der Temperatur T , beide vom Experiment her bekannt.

2. Den Spinhamiltonianparametern

$$A, B, g_z, \lambda/k$$

Sie wurden in Kapitel IV diskutiert. B ist ohne Beschränkung der Allgemeinheit positiv mit

$$B \leq \frac{1}{3} |A|$$

Für negative A ist

$$2 \frac{k |A|}{|\lambda|} \leq g_z - 2 \ll 1$$

Beim freien Ion ist $\lambda/k = -103 \text{ cm}^{-1}$.

3. Dem EFG

Als Parameter werden gewählt

$Q V_{zz}$: V_{zz} betragsmäßig maximale Hauptachse des EFG

η : Asymmetrieparameter $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$

$\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q$: Eulerwinkel des Hauptachsensystems O_{xyz}^Q des EFG im X Tensorsystem O_{xyz}^X . Die Eulerwinkel definieren analog (9) die Eulermatrix R_{st}^Q , mit der sich die Koordinaten $x_t^X = x^X, y^X, z^X$ von O_{xyz}^X in die Koordinaten $x_s^Q = x^Q, y^Q, z^Q$ von O_{xyz}^Q transformieren

$$x_s^Q = \sum_t R_{st}^Q x_t^X \quad (53)$$

4. Dem Tensor h_{pq} des inneren Feldes mit den Größen

$$h^F, h^L, h^S < L_{zz}^Q >$$

Für das freie Ion ist

$$h^F = 275 \text{ kG}, \quad h^L = -605 \text{ kG}, \quad h^S = -43 \text{ kG}$$

$< L_{zz}^Q >$ sei die betragsmäßig maximale Komponente von $< L_{pq}^Q >$ im Hauptachsensystem O_{xyz}^Q des EFG. Es hat gleiches Vorzeichen wie V_{zz} . Für einen reinen Bahnzustand ist^{*)}

$$< L_{zz}^Q > = 2/\sqrt{1 + \eta^2/3}$$

Durch Spinbahnkopplung wird $< L_{zz}^Q >$ genauso wie der EFG reduziert. Da die Reduktion durch Spinbahnkopplung

+) Konsequenz aus der Unabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung vom jeweiligen Bahnsingulett.

schon wegen der extremen Größe der Quadrupolaufspaltung klein ist, wird diese zunächst vernachlässigt.

Die übrigen von Null verschiedenen Komponenten $\langle L_{xx}^Q \rangle$ und $\langle L_{yy}^Q \rangle$ von $\langle L_{pq}^Q \rangle$ errechnen sich nach

$$\langle L_{xx}^Q \rangle = \langle L_{zz}^Q \rangle \cdot (\eta - 1)/2$$

$$\langle L_{yy}^Q \rangle = - \langle L_{zz}^Q \rangle - \langle L_{xx}^Q \rangle$$

Im Koordinatensystem O_{xyz}^x kann man die Komponenten $\langle L_{pq} \rangle$ aus den Komponenten $\langle L_{mm}^Q \rangle$ mit Hilfe der Eulermatrix (R_{st}^Q) von (53) berechnen

$$\langle L_{pq} \rangle = \sum_m R_{mp}^Q R_{mq}^Q \langle L_{mm}^Q \rangle \quad (54)$$

Die Zahl der freien Parameter kann schon vor einem Fit der Spektren eingeschränkt werden. Bei $H = 0$ ist die gemessene Quadrupolaufspaltung gleich 4,54 mm/s. Die errechnete Quadrupolaufspaltung ist

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} eQ V_{zz} \sqrt{1 + \eta^2/3} \quad (55)$$

Der Parameter QV_{zz} muß so gewählt werden, daß

$$\Delta E_Q = 4,54 \text{ mm/s} \quad (56)$$

ist.

Aus Einkristallmessungen am Tetrakis(1,8-naphthyridin)eisen(II)perchlorat könnte man das magnetische Moment und das effektive Magnetfeld am Kernort für verschiedene äußere Magnetfelder und Orientierungen dessen zu einem Achsen-system des Einkristalls bestimmen. Daraus ließe sich die leichte Achse gewinnen. Ein äußeres Magnetfeld in dieser

Richtung erzeugt dann ein bestimmtes effektives Feld H_z^{eff} am Kernort. Da $\langle S_z \rangle \approx -2$, gilt

$$H_z^{\text{eff}} \approx H_z - 2 (h^F + (g_z - 2) h^L + h^S < L_{zz} \rangle) \quad (57)$$

Einkristalle waren leider nicht verfügbar und konnten auch nicht hergestellt werden, da nur eine sehr geringe Menge dieser schwer herstellbaren Substanz vorhanden war. Das effektive Feld H_z^{eff} kann aber auch ziemlich genau aus dem Pulverspektrum (Abb. 1) abgelesen werden. Die Linienverschiebung der rechten Linie des 55 kG Spektrums von der rechten Linie bei $H = 0$ liefert für V_{zz} parallel zur leichten Achse ein effektives Feld von ≈ 200 kG. Die genauere Auswertung der Mössbauerspektren, deren Ergebnisse noch angegeben werden, zeigt, daß die rechte Linie des gerechneten Spektrums für die möglichen Datensätze ziemlich unabhängig von einer relativen Verdrehung von O_{xyz}^x und O_{xyz}^Q bei 6,4 mm/s liegt, wenn

$$|H_z^{\text{eff}}| \approx 195 \text{ kG}$$

Da das innere Feld antiparallel zum äußeren steht, muß dann sein:

$$h^F + (g_z - 2) h^L + h^S < L_{zz} \rangle \approx 125 \text{ kG} \quad (58)$$

Die Parameter λ/k , h^F , h^L und h^S sind für das freie Ion bekannt. Zunächst soll der Fall verfolgt werden, daß sich diese Parameter bei Einbau des Fe^{2+} Ions in den Komplex nicht ändern. Dann bleiben im allgemeinen Fall völliger Symmetrielosigkeit als freie Parameter übrig (g_z sei über Gleichung (58) eliminiert)

$$A, B, \eta, \alpha_Q, B_Q, \gamma_Q \quad (59)$$

Bei D_{2d} Symmetrie ist B wie auch η gleich Null und die leichte Achse wie auch V_{zz} sind parallel zur S_4 Achse. Es verschwinden bis auf A alle Parameter von (59). Die Mössbauerspektren lassen sich mit dieser Symmetrie nicht befriedigend erklären. Das ändert sich auch nicht, wenn man an $\langle L_{zz}^Q \rangle$ und den magnetischen Hyperfeinkonstanten dreht oder gar die Spektren im Kristallfeldmodell bei Diagonalisierung des Kristallfeld- und Spinbahnpkopplungshamiltonian in 5D berechnet. Der Grund ist die große Linienbreite der jeweils linken Linie beim gemessenen 40 und 55 kG Spektrum (siehe Abb. 1). Sie kann durch Anisotropie in der x- und y-Achse und damit erst bei niedriger Symmetrie erhalten werden. Niedrigere Symmetrien als D_{2d} wurden in Kapitel III.3 diskutiert, die Untergruppen von D_{2d} gaben Abb. 4.

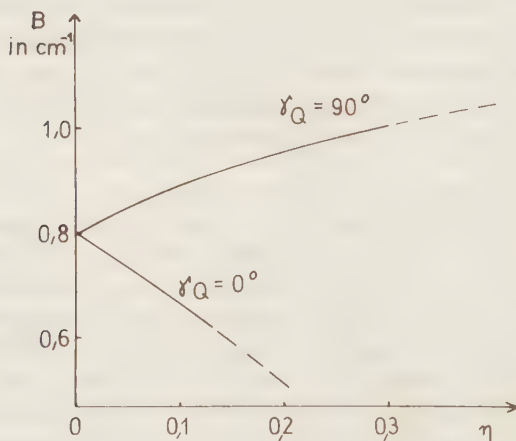
Bei C_{2v} und D_2 Symmetrie wird die Axialität aufgehoben. B und η können ungleich Null werden. Die beiden Koordinatensysteme O_{xyz}^X und O_{xyz}^Q fallen weiterhin aus Symmetriegründen zusammen. Wenn man für B und η nur positive Werte betrachtet, muß man die beiden Fälle $\alpha_Q = \beta_Q = \gamma_Q = 0^\circ$ und $\alpha_Q = \beta_Q = 0^\circ$, $\gamma_Q = 90^\circ$ unterscheiden.

Bei C_{2v} Symmetrie ist der Zustand $|xy\rangle$ Grundzustand (Kapitel III.3). Er hat $\eta = 0$. Durch Spinbahnpkopplung kann η etwas von Null verschieden werden und es ist dann nur noch $\eta \approx 0$. In D_2 Symmetrie ist dem Grundzustand $|xy\rangle$ noch der Zustand $|z^2\rangle$ beigemischt. Der Asymmetrieparameter η wird dann merklich von Null verschieden. Die gemeinsame Untergruppe von C_{2v} und D_2 ist C_2 (Abb. 4). Sie hat natürlich auch $B \neq 0$ und $\eta \neq 0$. Das X -Tensorsystem und das Hauptachsensystem des EFG sind zusätzlich gegeneinander um die z-Achse um den Winkel γ_Q gedreht. Es ist nur noch α_Q und β_Q notwendig gleich Null.

Datensätze, die das 55 kG Spektrum mit der in Abb. 1 wiedergegebenen Genauigkeit fitten, sind in Abb. 10 graphisch

dargestellt. Bei $\eta = 0$ muß die durch Anisotropie senkrecht zur z-Richtung verbreiterte linke Linie des 55 kG Spektrums (Abb. 1) völlig über die Anisotropie des Spins und g-Faktors aufgebracht werden ($\langle L_{xx}^Q \rangle = \langle L_{yy}^Q \rangle$). Bei $\eta \neq 0$ wirkt der EFG auch über die Spin-Dipol Wechselwirkung anisotrop. Für $\gamma_Q = 0^\circ$ wirkt sie gegensinnig. Schon für $\eta = 0,1$ werden die Fits schlecht. Für $\gamma_Q = 90^\circ$ wirkt sie gegensinnig, die Fits sind bis $\eta \approx 0,3$ brauchbar.

Abb. 10 Graphische Darstellung der Datensätze, die bei $\alpha_Q = \beta_Q = 0^\circ$, die Spektren bei hohen Feldern (40, 55 kG) in der in Abb. 1 angegebenen Genauigkeit fitten
 $A = -4,5 \text{ cm}^{-1}$, $g_z = 2,1$, $\lambda/k = -100 \text{ cm}^{-1}$



Bei C_{2v} Symmetrie bestehen zwischen den Kristallfeldparametern (Definition siehe Kapitel III) und den Größen des Spinhamiltonians nach Störungsrechnung zweiter Ordnung die Zusammenhänge:

$$A = -\frac{\lambda^2}{2} \left[8 \left(\frac{\cos^2 \beta_M}{E_4} + \frac{\sin^2 \beta_M}{E_1} \right) - \left(\frac{1}{E_2} + \frac{1}{E_3} \right) \right]$$

$$B = -\frac{\lambda^2}{2} \left(\frac{1}{E_2} - \frac{1}{E_3} \right) \quad (60)$$

$$g_z = k|\lambda| \cdot 8 \left(\frac{\cos^2 \beta_M}{E_4} + \frac{\sin^2 \beta_M}{E_1} \right) + 2$$

g_z kann aus einem Mössbauerpulverspektrum nicht herausgeholt werden, da sich kleine Änderungen in den Hyperfeinparametern und in $\langle L_{zz}^Q \rangle$ im Mössbauerspektrum nur gering auswirken, solange man g_z nach Gleichung (58) bestimmt. Mit $A = -4,5 \text{ cm}^{-1}$, $B = 0,8 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda/k = 100 \text{ cm}^{-1}$ und $E_4 = 10000 \text{ cm}^{-1}$ (optische Spektren) sind die vier Kristallfeldparameter E_1 , E_2 , E_3 , β_M durch zwei Gleichungen bestimmt. Abb. 11 zeigt die möglichen Energieniveauschemata.

Bei C_{1h} Symmetrie ist das Hauptachsensystem des EFG um die x-bzw. y-Achse von O_{xyz}^x um den Winkel β_Q gedreht. Der Winkel β_Q ist Null und α_Q ist 0° oder 90° ($B > 0$). Der Grundzustand ist auch bei C_{1h} noch der Zustand $|xy\rangle$ (Kapitel III.3). Es ist damit $\eta \approx 0$. Die gerechneten Spektren ändern sich zwischen $\eta = 0$ und $\eta = 0,1$ nur sehr wenig. Abb. 12 gibt deshalb nur die Datensätze der Fits mit $\eta = 0$.

Es wurden auch Spektren mit C_1 Symmetrie gerechnet. Da nun alle Parameter A , B , η , α_Q , β_Q , γ_Q von Null verschieden sein können, überlagern sich die aus Abb. 10 und Abb. 12 sichtbaren Effekte. Datensätze mit $\eta = 0,4$ und $\beta_Q = 10^\circ$

Abb. 11 Die nach Gleichungen (60) bei C_{2v} Symmetrie
möglichen Energieniveauschemata in Abhängig-
keit von E_2 für verschiedene Mischparameter β_M .
 $\lambda/k = -100 \text{ cm}^{-1}$

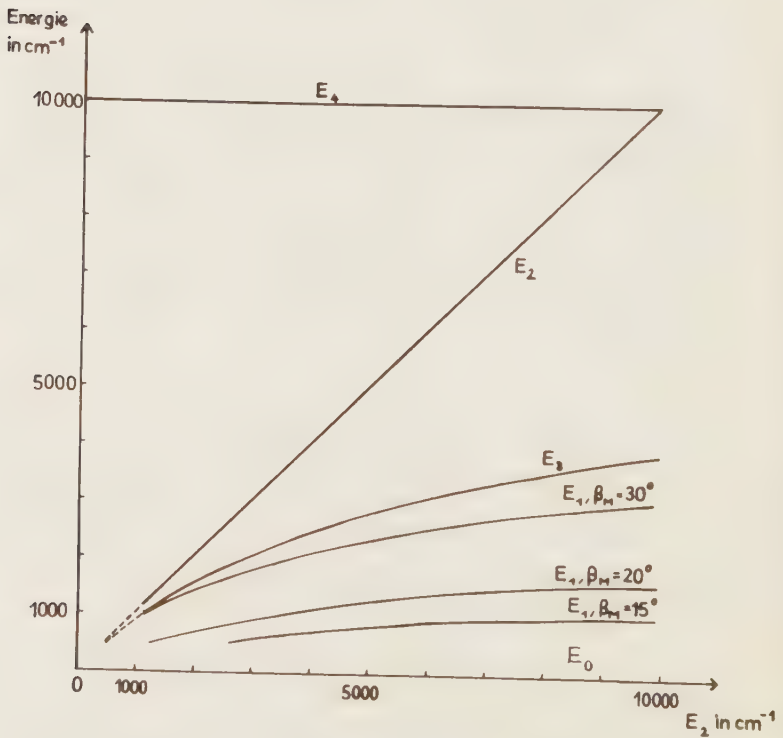
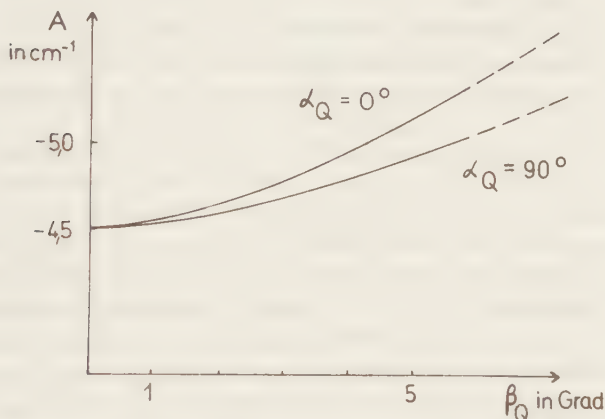


Abb. 12 Graphische Darstellung der Datensätze, die bei $\eta = 0$, $\gamma_Q = 0$, $\alpha_Q = 0^\circ$ und 90° die Spektren bei hohen Feldern (40,55 kG) in der in Abb. 1 angegebenen Genauigkeit fitten.



können die gemessenen Spektren nicht mehr in der erreichten Fitgenauigkeit von Abb. 1 erklären. Es ist damit

$$\eta \leq 0,3$$

$$\beta_Q \leq 5^\circ$$

Die leichte Achse und die maximale Hauptachse des EFG sind um weniger als 6° gegeneinander gedreht. Die Drehwinkel α_Q und γ_Q können nicht eingegrenzt werden. Für B besteht der schon bei C_2 Symmetrie beobachtete Zusammenhang. A ist nahezu unabhängig von den eben aufgeführten Parametern und liegt in dem Bereich

$$4,5 \leq -A \leq 5,5$$

Eine vollständige Angabe der bei C_1 möglichen Datensätze erfordert auch im Spinhamiltonianmodell noch sehr lange Computerrechenzeiten. Da aus solchen Rechnungen keine weiteren prinzipiellen physikalischen Einzelheiten gezogen werden können, wurde die Vollständigkeit nicht versucht. Sie wäre eher sinnvoll, wenn man aus Einkristallmessungen den Asymmetrieparameter η und auch mehrere innere Felder hätte bestimmen und damit schon von Anfang an bestimmte Gruppen von Datensätzen hätte ausschließen können.

Bisher wurde angenommen, daß sich die Parameter λ/k , h^L , h^S und h^F bei Einbau des Fe^{2+} Ions in den Komplex nicht ändern. Dies ist aber nur bei rein ionischen Verbindungen der Fall. In kovalenten Komplexen können sich die d Elektronen auch an den Liganden aufhalten. Dadurch werden die Parameter λ/k , h^L , h^S und h^F reduziert: Es wurden Spektren für die um 10 bis 20 % reduzierten Werte gerechnet. Dabei zeigt sich, daß sich die Spektren nur wenig ändern, solange man Gleichung (58) erfüllt. Es ist demnach nicht möglich, aus den gemessenen Spektren die vier Parameter zu bestimmen. Auch eine Reduktion von $\langle L_{zz}^Q \rangle$ macht sich wegen der notwenigen Vergrößerung von g_z , h^L oder der Verkleinerung von h^S nicht stark bemerkbar.

Abb. 10 und Abb. 12 ändern sich deshalb bei Einführung der Kovalenz nur geringfügig. Das Energieniveauschema von Abb. 11 wird dagegen von der Kovalenz viel stärker betroffen, da A und B nach Störungsrechnung zweiter Ordnung bei Festhalten der Kristallfeldparameter proportional zu λ^2 sind. Wenn man dann umgekehrt aus den Konstanten A und B die Energieniveaus berechnet, dann müssen diese bei einer 20 %igen Reduktion von λ um 36 % an den Grundzustand herandrutschen. Schiebt man den Zustand $|4\rangle$ in Übereinstimmung mit Abb. 11 auf 10.000 cm^{-1} zurück, dann kann A bei unveränderten Energien der übrigen Zustände nur dann gleich bleiben, wenn man den Mischparameter β_M passend erhöht.

VI.3 Auswertung des 10 kG Spektrums

Die Auswertung der Spektren bei 40 und 55 kG im letzten Paragraphen hat ergeben, daß die Relaxationsraten bei diesen Feldern wenigstens bei Winkeln $\mathcal{J} \approx 70^\circ$ schnell sind. Für die möglichen Parametersätze wurden die Mössbauerspektren auch bei 10 kG für schnelle Relaxation gerechnet. Sie unterscheiden sich untereinander fast nicht und zeigen den in Abb. 13a wiedergegebenen Verlauf. Das Zusammenrücken der Linien entspricht der Temperaturmittelung der effektiven Kernortfelder der Zustände $|a\rangle$ und $|b\rangle$.

Daß die rechte Linie des gemessenen Spektrums trotzdem bei höheren Geschwindigkeiten als die entsprechende Linie des 40 und 55 kG Spektrums liegt (Abb. 1), läßt sich nur durch langsame Relaxation erklären, wie auch schon in Kapitel II begründet wurde. Das innere Feld des Zustandes $|a\rangle$ ist unabhängig davon, ob das äußere Feld in z-Richtung 10 kG oder 55 kG ist. Da das innere Feld aber antiparallel zum äußeren Feld ist, nimmt das effektive Feld um 45 kG ab. Für Magnetfelder, die nicht in z-Richtung stehen, ist die Abnahme etwas kleiner.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten w_{ab} zwischen den thermisch besetzten Zuständen $|a\rangle$, $|b\rangle$ des aufgespaltenen Dublettgrundzustands wurden in Kapitel V eingehend diskutiert. Abb. 14 zeigt die Übergangswahrscheinlichkeiten in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld für einen nach VI.2 möglichen Spinhamiltoniandatensatz (siehe auch Abb. 9).

Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind für $\mathcal{J} = 70^\circ$ bei 10 kG um ungefähr den Faktor 10 kleiner als bei 55 kG und sind für $\mathcal{J} = 0^\circ$ nochmals um den Faktor 10 bis 100 kleiner als bei $\mathcal{J} = 70^\circ$. Das Auftreten mittlerer bis langsamer Relaxation kann also bei 10 kG nicht ausgeschlossen werden, wenn die Relaxationsraten bei 55 kG für diese Winkel $\mathcal{J}$ schnell sind. Außerdem sind nun die Energieaufspaltungen des Dublettgrundzustands $|a\rangle$, $|b\rangle$ auch bei $\mathcal{J} = 0^\circ$ im Gegensatz zu

Abb. 13 Mössbauerspektren bei 10 kG und Rechnung für einen bei hohen Feldern möglichen Parametersatz

- a) mit schneller Relaxation für alle Winkel
- b) mit langsamer Relaxation für alle Winkel

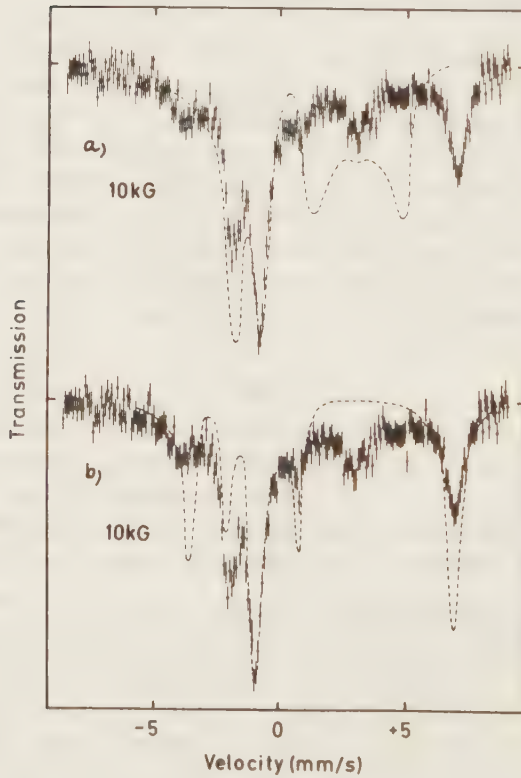
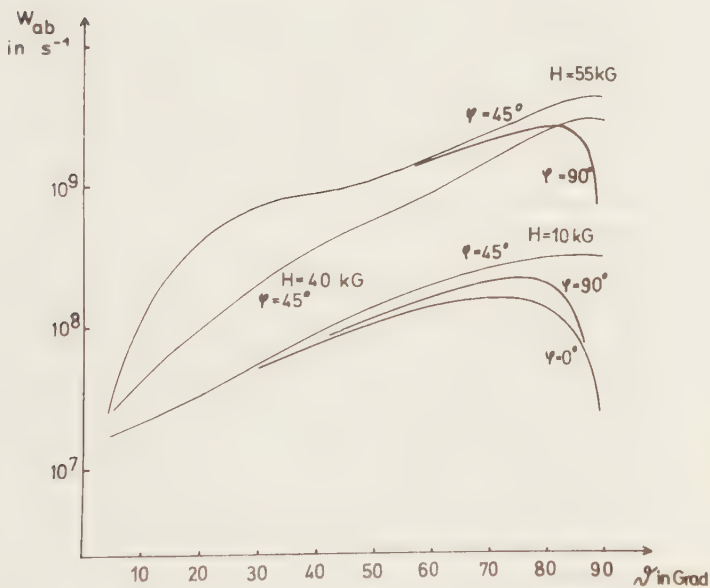


Abb. 14 Übergangswahrscheinlichkeiten w_{ab} bei 4,2 K
in Abhängigkeit vom Polarwinkel ϑ von H für
den Spinhamiltonianparametersatz
 $A = -4,5 \text{ cm}^{-1}$, $B = 0,8 \text{ cm}^{-1}$, $g_z = 2,1$,
 $\lambda/k = -100 \text{ cm}^{-1}$ $f = 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^4$
(logarithmische Auftragung)



hohen Feldern für 10 kG so klein, daß beide Zustände thermisch besetzt sind und die Relaxationsraten damit im Mössbauerspektrum sichtbar werden können.

Die 10 kG Spektren wurden auch mit langsamer Relaxation gerechnet. Sie haben für alle Parametersätze von Paragraph VI.2 untereinander den gleichen Verlauf. Er wurde in Abb. 13 b eingezeichnet. Die rechte Linie des gerechneten Spektrums hat nun die richtige Lage, ist aber viel zu intensiv.

Ein Vergleich von Abb. 13a und 13b zeigt, daß das gemessene Spektrum die Charakteristika beider gerechneter Spektren hat. Dies deutet darauf hin, daß die Relaxationsraten über den gesamten Bereich zwischen langsamer und schneller Relaxation reichen. Dazu werden nochmals die Übergangswahrscheinlichkeiten w_{ab} von Abb. 14 betrachtet.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten w_{ab} bei 10 kG ändern sich danach in Abhängigkeit vom Winkel ϑ um eine Zehnerpotenz. Für Felder in x, y und z Richtung werden die Minimalwerte angenommen, für $\vartheta \approx 80^\circ$ $\varphi = 45^\circ$ die Maximalwerte. Wie auch bei hohen Feldern sind die Spinnerwartungswerte bei Felder in x- und y-Richtung für die beiden unteren Zustände nahezu gleich. Die Übergangswahrscheinlichkeiten tauchen deshalb im Mössbauerspektrum fast nicht auf. Anders dagegen für äußere Felder in z-Richtung, wo das innere Feld zwischen den Werten $\pm H^I$ fluktuiert. Hier hängen die Mössbauerspektren stark von den Übergangswahrscheinlichkeiten w_{ab} ab.

Die Rechnung bei mittleren Relaxationsraten erfordert nach 26) bei einem System mit zwei Kernortverhältnissen für jeden Punkt des Spektrums die Invertierung einer komplexen 40×40 Matrix. Nur wenn das effektive Feld parallel zur betragsmäßig maximalen Komponente eines axialen EFG mit den Werten $\pm H^{\text{eff}}$ fluktuiert, zerfällt das Problem in 2×2 Matrizen²⁷⁾. Dieser Fall wurde programmiert und gerechnet. Die Spektren zeigen das charakteristische konti-

nuierliche Zusammenrücken der Linien von maximaler Aufspaltung bei langsamer Relaxation zur Aufspaltung für den thermischen Mittelwert von $\underline{H}^{\text{eff}}$ bei schneller Relaxation.

Das Modell ist nur für Winkel $\mathcal{V}$ bis etwa 20° gut. Für größere Winkel machen sich die zu z senkrechten Komponenten von $\underline{H}^{\text{eff}}$ bemerkbar, die für beide Zustände $|a\rangle$, $|b\rangle$ gleiches Vorzeichen haben und auch betragsmäßig nahezu gleich sind. Der Vergleich von in dem Modell für die Extremfälle langsamer und schneller Relaxation gerechneten Spektren mit denen von Abb. 13 a und 13 b zeigt deshalb auch die gravierenden Unterschiede, die auf das Weglassen der zu z senkrechten Komponenten von $\underline{H}^{\text{eff}}$ zurückzuführen sind. Es bringt auch nichts, bis $\mathcal{V} = 20^\circ$ das Modell zu nehmen und für größere Winkel mit dem für schnelle Relaxation richtigen Computerprogramm zu rechnen, da für Winkel $\mathcal{V}$ bis 30° die Relaxation langsam sein muß, damit die rechte Linie des gerechneten 10 kG Spektrums genügend Intensität erhält.

Es war somit nicht möglich, mit dem beschriebenen Modell das Gebiet mittlerer Relaxationsraten exakt zu erfassen. Deshalb wurde das 10 kG Mössbauerspektrum in der groben Näherung berechnet, daß für Winkel $\mathcal{V}$ größer einen festen Winkel $\mathcal{V}_0$ die Relaxation schnell ist und für Winkel kleiner $\mathcal{V}_0$, diese langsam ist. Legt man den Schnitt bei $\mathcal{V}_0 = 50^\circ$, dann erhält man das 10 kG Spektrum von Abb. 1. Nun tauchen auch im gerechneten Spektrum alle charakteristischen Züge des gemessenen Spektrums auf. Die Abweichungen sind darauf zurückzuführen, daß das Gebiet mittlerer Relaxationsraten in der Rechnung nicht richtig erfaßt wurde. Der Faktor f in der Übergangswahrscheinlichkeit w_{ab} ist in Abb. 14 gerade so gewählt worden, daß die Übergangswahrscheinlichkeit bei $\mathcal{V} = 30^\circ$ und $\varphi = 45^\circ$ gleich $5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ist.

VII. Schlußbemerkungen

In VI.2 wurden in der Spinhamiltoniannäherung Parametersätze angegeben, die die gemessenen Mössbauerspektren in der Genauigkeit von Abb. 1 fitten. Da es keine Anhaltspunkte dafür gab, daß die Symmetrie bei 4,2 K höher als C_1 ist, mußte man annehmen, daß alle Parameter $A, B, \eta, \alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q$ von (59) von Null verschieden sind. Wenn man nur polykristalline Absorber zur Verfügung hat, ist das Problem auch in der Spinhamiltoniannäherung vieldeutig. Es wurden nicht alle möglichen Parametersätze angegeben, sondern nur solche für bestimmte Grenzfälle, aus denen man einzelne Parameter in bestimmte Bereiche eingrenzen kann (siehe VI.2). Ausführliche Messungen an Einkristallen könnten die Parametersätze weiter einschränken. Zur Herstellung solcher stand leider nicht genügend Substanz zur Verfügung.

Aus jedem möglichen Spinhamiltonianparametersatz können die mit dem Parametersatz verträglichen Energieniveauschemata der Bahnzustände berechnet werden. In niedrigeren Symmetrien wird das Problem immer vieldeutiger. Schon bei C_{2v} Symmetrie liegt die Grenze des noch übersichtlich Darstellbaren (Abb. 11).

Das positive Vorzeichen der Quadrupolaufspaltung und der Asymmetrieparameter η , der für alle möglichen Parametersätze kleiner 0,4 ist, begründen, daß der Bahngrundzustand nahezu der $|xy\rangle$ Zustand ist (entsprechende Wahl des Koordinatensystems vorausgesetzt). Der energetisch höchste Zustand ist ungefähr der $|x^2-y^2\rangle$ Zustand, da dessen Gebiete maximaler Elektronendichte bei den Bindungsatomen auf den B Plätzen des Koordinatendodekaeders liegen und die B Plätze näher an Fe(II) sind als die A Plätze. Die übrigen Zustände liegen dazwischen (Abb. 11).

Die Hyperfeinparameter lassen sich durch die gemessenen Spektren nicht eindeutig bestimmen. Für die magnetischen Hyperfeinparameter muß Gleichung (58)

$$h^F + (g_z - 2)h^L + h^S \langle L_{zz} \rangle \approx 125 \text{ kG}$$

erfüllt sein. Wegen der gemessenen Quadrupolaufspaltung von 4,54 mm/s muß nach (48) und (55) gelten

$$\Delta E_Q = \frac{1}{7} e^2 Q (1-R) \langle r^{-3} \rangle \langle L_{zz}^Q \rangle \sqrt{1 + \eta^2/3} = 4,54 \text{ mm/s}$$

Für einen reinen Bahnzustand hat $\langle L_{zz}^Q \rangle \sqrt{1 + \eta^2/3}$ immer den Wert 2⁵⁾. Durch Spinbahnkopplung wird der Wert um einen Faktor f reduziert und es muß gelten

$$\frac{2}{7} e^2 Q (1-R) \langle r^{-3} \rangle f = 4,54 \text{ mm/s}$$

Unter der Annahme, daß die Reduktion durch Spinbahnkopplung vernachlässigbar ist und $(1-R) \langle r^{-3} \rangle$ den von R.E. Watson und A.J. Freeman¹⁰⁾ für das freie Ion berechneten Wert 4,8 a.u. hat, ergibt sich ein Kernquadrupolmoment Q von 0,24 b. Durch Kovalenzeffekte wird $\langle r^{-3} \rangle \cdot (1-R)$ kleiner. Da auch $f \leq 1$, stellt $Q = 0,24 \text{ b}$ einen Minimalwert dar und es ist

$$Q \geq 0,24 \text{ b}$$

Der Reduktionsfaktor f läßt sich aus den Spinhamiltonianparametern nicht eindeutig berechnen. Da aber die Nichtdiagonalelemente von $\underline{L}$ zwischen dem Grundzustand $|0\rangle \approx |xy\rangle$ und $|1\rangle \approx |z^2\rangle$ klein sind und die nächst höheren Zustände weit über 1000 cm^{-1} liegen, wird f wegen der speziellen Form der Spinbahnkopplung nicht sehr stark reduziert sein. Dies erklärt dann auch die extreme Größe der Quadrupolaufspaltung.

Die Reduktion von $\langle r^{-3} \rangle$ durch Kovalenz läßt sich durch die gemessenen Mössbauerspektren nicht in den Griff bekom-

men. Nimmt man einen üblichen Reduktionsfaktor von 0,8 und setzt $f = 1$, dann ergibt sich ein Kernquadrupolmoment $Q = 0,30 \text{ b.}$

Bei der betrachteten Substanz konkurrieren in der Näherung mit C_{2v} Symmetrie die Zustände $|4\rangle, |1\rangle$ und $|2\rangle, |3\rangle$ nach Gleichung (60) darum, ob sich eine leichte Achse oder leichte Ebene für das magnetische Moment und das innere Feld durchsetzt. Es sind prinzipiell beide Fälle denkbar. Das positive Vorzeichen des EFG ist nicht mit einem bestimmten Vorzeichen für A korreliert. Anders ist das bei näherungsweise axialen Substanzen mit Bahnsingulettgrundzustand und einem negativen Vorzeichen des EFG. Da dann der Grundzustand näherungsweise der $|z^2\rangle$ ist und für alle zu $|z^2\rangle$ orthogonalen Bahnzustände $|t\rangle$ des 5D die Matrixelemente $\langle t | L_z | z^2 \rangle$ verschwinden, ist $A > 0$.

Welches Vorzeichen A bei Substanzen mit positiven Vorzeichen des EFG hat, hängt an der näherungsweise gültigen hohen Symmetrie. Bei tetraedrischen Substanzen (vierfache Koordination) spaltet das 5D in einen Dublettgrundzustand $E_g (|xy\rangle, |z^2\rangle)$ und einen Triplettzustand $T_{2g} (|x^2-y^2\rangle, |yz\rangle, |xz\rangle)$ auf. Ist durch eine Verzerrung der Symmetrie E_g derart aufgespalten, daß $|xy\rangle$ Grundzustand ist, dann hat die Substanz eine leichte Achse. Bei sechsfach koordinierten Substanzen ist das Triplett T_{2g} Grundzustand und das Dublett E_g angeregter Zustand. Eine D_4 Störung spaltet das Triplett auf in das Singulett $|xy\rangle$ und das Dublett $|xz\rangle, |yz\rangle$. Wenn das Singulett Grundzustand ist und die axiale Störung klein gegen das kubische Kristallfeld ist, dann überwiegt der Spinbahnkopplungsanteil des Dubletts $|xz\rangle, |yz\rangle$ in A und die Substanz hat eine leichte Ebene.

Langsame Fluktuationen treten häufig bei Fe(II) high-spin Komplexen und Fe(II) low-spin Komplexen auf. Für solche Substanzen ist die Spin-Gitter Wechselwirkung gegenüber der Spin-Spin Wechselwirkung vernachlässigbar. Bei paramagneti-

schen Fe(II) high-spin-Komplexen wird üblicherweise vermutet, daß die Spin-Gitter-Wechselwirkung so stark ist, daß die Mössbauerkerne nur den thermischen Mittelwert der Hyperfeinfelder wahrnehmen. Die Untersuchung des Tetrakis (1,8-naphthyridin)eisen(II)perchlorat hat jedoch gezeigt, daß die Spin-Gitter-Wechselwirkung sehr stark vom Betrag und der Richtung des äußeren Magnetfeldes abhängt und daß es Bereiche gibt, für die die Fluktuation langsam werden kann.

R e f e r e n c e s

- 1 P. Singh, A. Clearfield and I. Bernal; J. Coord. Chem. 1, 29 (1971)
- 2 E. König, G. Ritter, E. Lindner and I.P. Lorenz; Chem. Phys. Letters 13, 70 (1972)
- 3 H.J.M. Campell; Chem.Phys.Lett. 15, 53 (1972)
- 4 D.G. Hendricker and R.L. Bodner; Inorg.Nucl.Chem. Letters 6, 187 (1970)
- 5 R. Zimmermann, Diplomarbeit, Erlangen (1971)
- 6 R.L. Collins and J.E. Travis; The Electric Field Gradient Tensor, in: Mössbauer Effect Methodology, Volume 3; Ed.Irwin, J.Gruverman,; Plenum Press, New York (1967)
- 7 A. Clearfield, P. Singh and I. Bernal; Chem. Commun 389 (1970)
- 8 R.M. Golding; Applied Wave Mechanics; Ed. T.M. Sugden, D.Van Nostrand Company LTD, London (1969)
- 9 A. Abragam and B. Bleaney; Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Ed.W. Marshall, D.H. Wilkinson, Clarendon Press, Oxford 1970, Seite 862 ff
- 10 A.J. Freeman and R.E. Watson; Phys.Rev. 131, 2566 (1963)
- 11 R.E. Trees; Phys.Rev. 82, 683 (1951)
- 12 R. Ingalls; Phys.Rev. 133, A 787 (1964)
- 13 J. Owen; Proc.Roy.Soc.(London) A 227, 183 (1955)
- 14 H.Spiering, R. Zimmermann and G. Ritter; Proc. Conf. Mössbauer Spectroscopy, Dresden 358 (1971)
- 15 Wie 9, Kapitel 3

- 16 M.H.L. Pryce; Proc.Phys.Soc. (London) A 63, 25 (1950)
- 17 R. Orbach; Proc.Roy,Sec. (London), A 264, 458 (1961)
- 18 C.Kittel, Einführung in die Festkörperphysik,
R. Oldenburg Verlag, München-Wien 1968, Seite 220
- 19 P.L. Scott, G.D. Jeffries; Phys.Rev., 127, 32 (1962)
- 20 Wie 9, Kapitel 10
- 21 L.K. Aminov, Zh. Eksperim, i.Teor.Fiz., 42, 783 (1962)
English transl.: Soviet Phys.-JETP, 15, 547 (1962)
- 22 B.Bleaney; Hyperfine Structure and Electron Paramag-
netic Resonance in: Hyperfine Interactions, Ed. A.J.
Freeman and R.B. Frankel, Academic Press, New York,
London (1967)
- 23 R.M. Sternheimer; Phys.Rev. 130, 1423 (1963)
- 24 A.J. Nozik, M. Kaplan; Phys.Rev. 159, 273 (1967)
- 25 M.Blume; Phys.Rev. 174, 351 (1968)
- 26 M. Blume and J.A. Tjon; Phys.Rev. 165, 446 (1968)
- 27 J.G. Bergman and F.A. Cotton; Inorg. Chem. 5, 1208 (1966)
- 28 J.G. Bergman and F.A. Cotton; Inorg. Chem. 5, 1420 (1966)

Herrn Prof. Dr. H. Wegener danke ich für diese Arbeit und seine stete Bereitschaft zum klärenden Gespräch.

Den Herren Dr. G. Ritter, Dipl.Phys. B. Braunecker, Dipl.Phys. H. Spiering und Dipl.Phys. H. Wehner möchte ich hier nochmals für die fortwährende Hilfsbereitschaft und die angeregten Diskussionen danken.

Herrn Doz. Dr. E. König bin ich für die Überlassung der Substanz zu Dank verpflichtet.

Das Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg hat großzügig Rechenzeit zur Verfügung gestellt.

Zu Dank bin ich auch dem Bundesministerium für Forschung und Technologie verpflichtet, das mich persönlich finanziell unterstützte.

L e b e n s l a u f

Reinhart Zimmermann

- geb. 2.10.1945 als Sohn des Syndikus Dr. Hellmuth Zimmermann und Ehefrau Renate geb. Küttner.
Geburtsort: Dresden
- 1951 - 1955 Besuch der Volksschule Bauernfeind in Nürnberg
- 1955 Eintritt in die Rudolf Steiner Schule in Nürnberg
- 1963 - 1964 Austauschschüler an der Moorestown Friends' School in Moorestown N.J., USA
- Juni 1965 Abitur am Realgymnasium in Nürnberg
- November 1965 Beginn des Studiums der Physik an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
- April 1968 Diplom-Vorprüfung in Physik
- Mai 1969 Beginn der Diplomarbeit bei Herrn Prof. Wegener
- November 1971 Diplom-Hauptprüfung in Physik
Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Physikalischen Institut II
Eheschließung mit Fräulein Christa-Liane Peter

Erlangen, 30. November 1972

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
